



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

## **Tese de Doutorado**

# **Nanopartículas de Platina e seus Nanocompósitos com Nanotubos e Outras Formas de Carbono: Preparação, Caracterização e Propriedades.**

**ALUNA: Eryza Guimarães de Castro**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Aldo José G. Zarbin**

**DATA DE ADMISSÃO: 23 de junho de 2005.**

**Curitiba**

**2009**

***Aos meus queridos pais Raul e Nilsete,  
e minhas irmãs Eryane e Ereyze, dedico.***

## **Agradecimentos**

- Ao Professor Aldo Zarbin pela orientação, amizade, paciência e total incentivo desde a graduação;
- Aos professores Herbert Winnischofer, Fernando Wypych e Fabio Souza Nunes por terem participado da banca do Exame de Qualificação;
- A professora Lúcia H. Mascaró e a Dra. Daniella Zanchet e também aos professores Herbert Winnischofer e Fernando Wypych por aceitarem o convite para participar da banca de defesa;
- Aos meus grandes amigos do GQM: Marcela, Edson (Salsa), Sergio (Foz), Elias, Rodrigo, Hiany, Carolina (Carola), Eduardo (Mascote) e Kássia;
- A todos os colegas do LabQAM: Prof<sup>o</sup> Patício, Prof<sup>o</sup> Marco, Prof<sup>o</sup> Sergio, Prof<sup>a</sup> Noemi, Monica, Eliane, Vania, Lígia, Bruna, Kely, Elaine, Gilcélia, Arlene, Fernanda, Loraine, Terezinha, Lutécia e Sandra, e em especial à Vanessa pela amizade e apoio em todos os momentos;
- Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas imagens de MET;
- Ao laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS pelas imagens de MET em modo alta resolução;
- A Dra. Marcela Mohallem pela aquisição das imagens de MET em modo baixa e alta resolução;
- Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, em especial ao Dr. Gustavo Azevedo, Gilberto, Ana Paula e Adriano pelo apoio na realização das medidas de XAS;
- Ao mestrando Rodrigo Salvatierra pelo auxílio nas medidas de XAS e também pela realização do estudo teórico por métodos semi-empíricos de moléculas de complexos;

- Ao doutorando Edson Nossou pelo auxílio na construção de eletrodos de trabalho, medidas eletroquímicas e também pelas discussões científicas;
- Aos professores da UFPR, em especial aos do Departamento de Química;
- A todos do corpo técnico administrativo da UFPR;
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho;
- Aos meus amigos Aline, Humberto e Willian pela amizade e companheirismo, e pelas discussões científicas enquanto fizeram parte do GQM;
- A CAPES pela bolsa de estudos e CNPq, Fundação Araucária, Rede de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, PROCAD-CAPES pelo auxílio financeiro;
- Aos meus pais pelo amor incondicional, incentivo e compreensão em todos os momentos e minhas irmãs pela cumplicidade, amor, amizade, que foram fundamentais em todas as etapas da minha formação.
- Aos meus amores Leo e Bia.

# ÍNDICE

Lista de Abreviaturas e siglas.....	i
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	x
Resumo.....	xi
Abstract.....	xii
<b>1 – Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 – Nanociência e Nanotecnologia: propriedade vs tamanho.....	1
1.2 – As nanopartículas metálicas.....	12
1.2.1 – As nanopartículas de platina: Síntese e propriedades.....	16
1.3 – Células a combustível.....	24
1.4 – Catalisadores de platina suportada em carbono.....	29
1.4.1 – Grafite.....	30
1.4.2 – Diamante.....	30
1.4.3 – Carbono desordenado .....	31
1.4.4 – Nanotubos de carbono (NTC).....	34
1.4.5 – Catalisadores Pt/C.....	38
<b>2 – Objetivos.....</b>	<b>45</b>
2.1 – Objetivos gerais.....	45
2.2 – Objetivos específicos.....	45
<b>3 – Experimental.....</b>	<b>46</b>
3.1 – Reagentes.....	46

3.2 – Síntese das nanopartículas de platina.....	46
3.2.1 – Primeira tentativa de síntese das nanopartículas de platina.....	46
3.2.2 – Síntese dos complexos formados entre $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e dodecanotiol.....	47
3.2.3 – Segunda tentativa de síntese das nanopartículas de platina.....	47
3.3 - Síntese de materiais Pt/C através do método de pirólise de <i>spray</i> .....	48
3.4 – Síntese de materiais Pt/C através da pirólise de dispersões de NPs de platina em poliálcool furfurílico (PAF).....	50
3.5 – Construção dos eletrodos de camada fina porosa e medidas eletroquímicas.....	50
3.6 – Técnicas de caracterização.....	51
3.6.1 - Espectroscopia Infravermelho.....	51
3.6.2 - Difratomia de raios X.....	51
3.6.3 - Espectroscopia Raman.....	51
3.6.4 - Microscopia eletrônica de transmissão.....	51
3.6.5 - Espalhamento dinâmico de luz.....	52
3.6.6 - Espectroscopia de absorção de raios X.....	52
3.6.7 - Métodos eletroquímicos.....	52
3.6.8 - Espectroscopia UV-Vis.....	53
3.6.9 – XPS.....	53
<b>4 – Resultados e Discussão.....</b>	<b>54</b>
4.1 – Nanopartículas de Platina: síntese e caracterização.....	54
4.1.2 – Estudo eletroquímico da atividade catalítica das nanopartículas de platina.....	101
4.2 – Pirólise de <i>spray</i> de dispersões das NPs em benzeno e em soluções de ferroceno.....	107
4.3 - Pirólise de dispersões das NPs de platina em poliálcool furfurílico (PAF).....	122

4.4 – Caracterização eletroquímica dos (nano)compósitos.....	127
<b>5 – Conclusões.....</b>	<b>132</b>
<b>6 – Etapas Futuras.....</b>	<b>134</b>
<b>7 – Referências Bibliográficas.....</b>	<b>135</b>

## Lista de Abreviaturas

BC = banda de condução

BV = banda de valência

BTOA = brometo de tetraoctil amônio

C = concentração

$C_0$  = concentração no equilíbrio

CCD = charged coupled device

CME = centro de microscopia eletrônica

CVD = chemical vapor deposition

DRX = difração de raios X

DT = dodecanotiol

DLS = dynamic light scattering (espalhamento dinâmico de luz)

DMFC = direct methanol fuel cell (célula a combustível de methanol direto)

DRX = difração de raios X

ERH = eletrodo de referência de hidrogênio

EXAFS = extended X ray absorption fine structure

Fc = ferroceno

FTIR = fourier transformed infrared

GQM= Grupo de Química de Materiais

HOMO = highest occupied molecular orbital

HSAB = hard and soft acid base

HRTEM = high resolution electron microscopy (microscopia eletrônica de transmissão em modo alta resolução)

k = constante de Boltzmann

LME = laboratório de microscopia eletrônica

LNLS = laboratório nacional de luz síncrotron

LUMO = lowest unoccupied molecular orbital

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MWCNT = mult walled carbon nanotubes (nanotubos de carbono de camadas múltiplas)

$\langle N \rangle$  = número total de átomos

$\langle N_{\text{sup}} \rangle$  = número de átomos de superfície

NTC = nanotubos de carbono

N&N = Nanociência e Nanotecnologia



NPs = nanopartículas

PVP = polivinil pirrolidona

PEMFC = proton exchange membrane fuel cell (célula a combustível de membrana trocadora de próton)

PFA = polifurfuril álcool

PTFE = poli-tetrafluoretileno

SWCNT = single walled carbon nanotubes (nanotubos de carbono de camada única)

TOA = tetraoctil amônio

UFPR = Universidade Federal do Paraná

UV-Vis = ultravioleta – visível

XAS = X ray absorption (absorção de raios X)

XANES = X ray absorption near edge spectroscopy

XPS = X ray photoelectron spectroscopy

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática da evolução dos estados eletrônicos em um semicondutor, passando de um átomo até o sólido estendido.....	4
<b>Figura 2:</b> Evolução do <i>band gap</i> e densidade de estados de materiais metálicos com relação ao número de átomos no sistema.....	4
<b>Figura 3:</b> Fluorescência de dispersões coloidais de nanopartículas CdSe@CdS com diferentes tamanhos médios (aumentando da esquerda para a direita).....	5
<b>Figura 4:</b> Ilustração do processo de nucleação e crescimento de nanopartículas coloidais.....	10
<b>Figura 5:</b> Exemplos de mecanismos de estabilização de nanopartículas: (a) partículas eletricamente carregadas e (b) partículas estabilizadas por uma camada passivadora.....	11
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática de uma molécula de tiol (a), bem como da partícula metálica estabilizada por estas moléculas (b).....	12
<b>Figura 7:</b> Representação esquemática da obtenção de uma nanopartícula de Au estabilizada por moléculas de dodecanotiol.....	14
<b>Figura 8:</b> Imagem de TEM de uma da amostra de NPs de prata, juntamente com o histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas.....	16
<b>Figura 9:</b> Ilustração de algumas formas encontradas de nanoestruturas de Pt, onde as faces amarelas representam os planos (100) e as azuis, os planos (111).....	18
<b>Figura 10:</b> Representação esquemática de uma célula a combustível operando com membrana trocadora de íon.....	27
<b>Figura 11:</b> Representação da estrutura lamelar do grafite hexagonal.....	31
<b>Figura 12:</b> Estrutura cristalina cúbica de um cristal de diamante.....	31

<b>Figura 13:</b> Modelo estrutural do carbono vítreo.....	33
<b>Figura 14:</b> (a) Modelo estrutural do negro de fumo e (b) detalhe de uma imagem de HRTEM de uma partícula individual de negro de fumo.....	34
<b>Figura 15:</b> Ilustração das principais estruturas de nanotubos de carbono: (a) nanotubos de camada única e (b) nanotubos de camadas múltiplas.....	35
<b>Figura 16:</b> Representação esquemática do método de síntese do material Pt/C.....	39
<b>Figura 17:</b> Esquema de deposição de NPs de Pt sobre os NTC oxidados.....	41
<b>Figura 18:</b> Ilustração das NPs de platina suportadas sobre nanotubos de carbono tiolados.....	42
<b>Figura 19:</b> Representação esquemática do sistema de <i>spray pirólisis</i> .....	49
<b>Figura 20:</b> Espectros UV-Vis do $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ em solução aquosa. No detalhe, uma ampliação da região onde aparecem as bandas relacionadas a transições d-d.....	56
<b>Figura 21:</b> Espectros Raman: (a) solução aquosa do ácido platínico; (b) solução de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ depois de transferido para fase orgânica; (c) solução de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ em fase orgânica depois da adição do tiol na proporção Pt/tiol 1/2 e (d) solução de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ em fase orgânica depois da adição do tiol na proporção Pt/tiol 1/4.....	58
<b>Figura 22:</b> Representação da excitação do elétron de um nível interno (camada K) pela incidência de um fóton de raio X de alta energia.....	59
<b>Figura 23:</b> Representação esquemática do experimento de absorção de raios x em modo transmissão.....	60
<b>Figura 24:</b> (a) Espectro de absorção de raios X na borda $L_{III}$ da platina. (b) Gráfico representativo do coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente, mostrando quatro bordas de absorção: K, $L_1$ , $L_2$ e $L_3$ .....	62

**Figura 25:** Representação esquemática do espectro de XAS para um sistema gasoso (a) e para o mesmo sistema em estado condensado (b).....64

**Figura 26:** (a) Espectro de um complexo de  $Pt^{II}$ , (.....), e de  $Pt^{IV}$  (—), onde fica evidente a diferença de intensidade da linha branca com relação aos diferentes estados de oxidação; (b) curva obtida a partir da relação a/b. Adaptado da referência 155.....66

**Figura 27:** Espectros de absorção de raios X na região de XANES da solução aquosa do ácido platínico, da solução  $[PtCl_6]^{2-}$  depois de transferido para fase orgânica, e das soluções do  $[PtCl_6]^{2-}$  em fase orgânica depois da adição do tiol na proporção Pt/tiol 1/2 e 1/4.....67

**Figura 28:** Representação esquemática do processo de absorção de raios X, onde ● representa o átomo absorvedor e ● os átomos espalhadores. (A) Espectro de absorção genérico; (B) raios X com energia menor que a borda de absorção; (C) raios X com energia logo acima da borda, onde o comprimento de onda do fotoelétron é maior que em maiores valores de energias; (D) maiores valores de energia do raio absorvido, fotoelétrons com menores comprimentos de onda, nesse caso as ondas estão fase e o máximo da estrutura oscilatória do coeficiente de absorção é observado no espectro.....68

**Figura 29:** Representação esquemática dos diferentes caminhos de espalhamento do fotoelétron ejetado do absorvedor  $N_0$ .....69

**Figura 30:** Transformada de Fourier obtida dos espectros de EXAFS das amostras **Pt/DT-1/2** e **Pt/DT-1/4**, juntamente com o mesmo tratamento nos espectros do  $[PtCl_6]^{2-}$  em solução aquosa e depois de transferido para o tolueno.....74

**Figura 31:** Modelos estruturais de complexos propostos para a amostra **Pt/DT-1/2**: (a) estrutura [1], (b) estrutura [3]. ● = Pt, ● = S, ● = Cl, ● = C, ● = H.....78

**Figura 32:** Difrátogramas de raios X das amostras de NPs de Platina obtidas com diferentes tempos de redução: (a) 30 segundos, (b) 60 segundos, (c) 90 segundos, (d) 180 segundos e (e) 300 segundos.....80

<b>Figura 33:</b> Espectro infravermelho do dodecanotiol livre (a), e das amostras ptnp-30 (b), ptnp-60 (c), ptnp-90 (d), ptnp-180 (e) e ptnp-300 (f).....	81
<b>Figura 34:</b> Espectros de XPS, na região do enxofre, das amostras de NPs de platina: (a) ptnp-30, ptnp-60 (b) e ptnp-90 (c).....	84
<b>Figura 35:</b> Espectros de XPS, na região dos picos $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$ da platina, das amostras de NPs de platina: Pt bulk (a), ptnp-30 (b), ptnp-60 (c) e ptnp-90 (d).....	85
<b>Figura 36:</b> Representação esquemática do funcionamento do equipamento de DLS.....	88
<b>Figura 37:</b> Histogramas obtidos a partir de medidas de DLS das amostras de NPs de platina: ptnp-30 (a), ptnp-60 (b) e ptnp-90 (c).....	89
<b>Figura 38:</b> Histogramas obtidos a partir de medidas de DLS das amostras de NPs de platina: ptnp-30 (a), ptnp-60 (b) e ptnp-90 (c).....	90
<b>Figura 39:</b> Imagens de MET da amostra ptnp-60 (a,b), juntamente como histograma de distribuição de tamanho dessas NPs (c).....	91
<b>Figura 40:</b> Imagens de MET da amostra ptnp-90 (a,b), juntamente como histograma de distribuição de tamanho dessas NPs (c).....	92
<b>Figura 41:</b> Imagens de HRTEM de NPs individuais das amostras <b>ptnp-30</b> (a) e <b>ptnp-60</b> (b).....	93
<b>Figura 42:</b> Imagens de HRTEM de NPs da amostra <b>ptnp-90</b> .....	94
<b>Figura 43</b> Imagens de HRTEM da amostra ptnp-90, com detalhes de NPs individuais.....	95

- Figura 44:** Espectro de absorção de raios X na região de XANES: Pt referência (curva em preto) **ptnp-30** (curva em vermelho), **ptnp-60** (curva em azul), **ptnp-90** (curva em verde).....97
- Figura 45:** Ajuste experimental/teórico das curvas de EXAFS obtidos através do programa Artemis, ((---) dados experimentais e (---) ajuste teórico).....99
- Figura 46:** Transformada de Fourier obtida dos espectros de EXAFS das amostras das nanopartículas de platina, juntamente com o mesmo tratamento no espectro da Pt *bulk*.....99
- Figura 47:** Voltamogramas cíclicos das amostras **ptnp-90** (a), **ptnp-60** (b) e **ptnp-30** (c) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....103
- Figura 48:** Voltamograma cíclico da amostra **ptnp-30** em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  na presença de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....105
- Figura 49:** Voltamograma cíclico da amostra **ptnp-60** em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  na presença de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....105
- Figura 50:** Voltamograma cíclico da amostra **ptnp-90** em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  na presença de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....106
- Figura 51:** Difrátogramas de raios X dos materiais obtidos da pirólise de *spray* da solução de ferroceno contendo as nanopartículas de platina: (a) **NTC**, (b) **C/PtFe-1**, (c) **C/PtFe-2**, (d) **C/PtFe-3**, (e) **C/PtFe-4**.....109
- Figura 52:** Espectros Raman dos materiais obtidos pela pirólise de *spray* das soluções de ferroceno contendo as nanopartículas de platina: (a) **NTC**, (b) **C/PtFe-1**, (c) **C/PtFe-2**, (d) **C/PtFe-3**, (e) **C/PtFe-4**.....111
- Figura 53:** Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de NTC.....113

<b>Figura 54:</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de <b>C/PtFe-1</b> .....	114
<b>Figura 55:</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de <b>C/PtFe-2</b> .....	115
<b>Figura 56:</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de <b>C/PtFe-3</b> .....	116
<b>Figura 57:</b> Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de <b>C/PtFe-4</b> .....	118
<b>Figura 58:</b> Difrátogramas de raios X da amostra <b>C/Pt</b> comercial (a) e das amostras <b>C/Pt-1</b> (b) e <b>C/Pt-2</b> (c).....	120
<b>Figura 59:</b> Espectros Raman da amostra <b>C/Pt</b> comercial (a) e das amostras <b>C/Pt-1</b> (b) e <b>C/Pt-2</b> (c).....	120
<b>Figura 60:</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra <b>C/Pt-1</b> .....	121
<b>Figura 61:</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra <b>C/Pt-1</b> .....	121
<b>Figura 62:</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra <b>C/Pt</b> comercial.....	121
<b>Figura 63:</b> Produtos da primeira etapa da reação de polimerização do álcool furfurílico.....	123
<b>Figura 64:</b> Estrutura do PFA, evidenciando os possíveis pontos de reticulação.....	123
<b>Figura 65:</b> Difrátogramas de raios X do material obtido da pirólise do <b>PFA</b> puro e das amostras obtidas da pirólise de dispersões de nanopartículas de platina dispersas no PFA: (a) <b>C/PFA</b> , (b) <b>C/PFA-1</b> e (c) <b>C/PFA-2</b> .....	124

**Figura 66:** Espectros Raman do material obtido da pirólise de dispersões de nanopartículas de platina em PAF. (a) **C/PFA**, (b) **C/PFA-1** e (c) **C/PFA-2**.....125

**Figura 67:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de **C/PFA-Pt-1**.....126

**Figura 68** Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de **C/PFA-Pt-1**.....126

**Figura 69:** Voltamogramas cíclicos obtidos das amostras de **NTC** na ausência (a), e presença (b) de metanol.....128

**Figura 70:** Voltamogramas cíclicos obtidos da amostra **C/PtFe-1** na ausência (a), e presença (b) de metanol.....128

**Figura 71:** Voltamogramas cíclicos obtidos das amostras **C/PtFe-1** (a), **C/PtFe-2** (b), **C/PtFe-3** (c) e **C/Pt-4** (c), na presença de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol, utilizando ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  como eletrólito e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....129

**Figura 72:** Voltamogramas cíclicos obtidos das amostras **C/Pt-1** (a), **C/Pt-2** (b), **C/Pt-3** (c) na presença de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol, utilizando ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  como eletrólito e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....131



## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Condições experimentais empregadas na síntese das amostras Pt/C, obtidas a partir da pirólise de dispersões das NP de platina em soluções de ferroceno em benzeno.....	39
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros estruturais obtidos através do ajuste dos espectros de EXAFS.....	74
<b>Tabela 3:</b> Largura à meia altura dos picos dos difratogramas presentes na Figura 32.....	80
<b>Tabela 4:</b> Energias de ligação obtidos dos espectros de XPS.....	85
<b>Tabela 5:</b> Número de átomos por partículas e número de átomos de superfície calculados a partir do diametro médio de cada amostra.....	96
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros estruturais obtidos apartir dos espectros de EXAFS.....	100
<b>Tabela 7:</b> Relações $I_D/I_G$ das amostras presentes na Figura 51.....	104
<b>Tabela 8:</b> Relações $I_D/I_G$ das amostras presentes na Figura 65.....	111

## Resumo

Este trabalho descreve uma nova proposta de obtenção de nanopartículas de platina passivadas por dodecanotiol, através de um sistema bifásico, bem como a utilização destas nanopartículas na preparação de nanocompósitos formados com diferentes estruturas de carbono.

A síntese das nanopartículas foi realizada através de um ajuste na rota experimental para a preparação de nanopartículas de prata, em um sistema bifásico água/tolueno. As amostras foram caracterizadas por espectroscopias Raman, infravermelho, de absorção de raios X (XANES e EXAFS), e fotoeletrônica de raios X (XPS), difratometria de raios-X, espalhamento de luz dinâmico e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos indicam que as nanopartículas de platina foram obtidas com estrutura cúbica de face centrada, passivadas pelo dodecanotiol, em tamanho nanométrico e com distribuição relativamente estreita de tamanho. Além disso, esta sistemática possibilitou a formação de amostras com diferentes tamanhos médios (1,7; 2,2 e 2,3 nm), através de pequenas variações no procedimento experimental. As nanopartículas de platina obtidas se mostraram eletroativas frente a oxidação eletroquímica do metanol, o que as torna viável para aplicações em células a combustível.

Uma vez sintetizadas e caracterizadas, as nanopartículas de platina foram utilizadas na síntese de materiais nanocompósitos formados com diferentes estruturas de carbono. Foram desenvolvidas duas metodologias de síntese de materiais Pt/C: a primeira rota consistiu na pirólise de *spray* de uma solução de ferroceno em benzeno contendo as nanopartículas dispersas. Esta rota produziu amostras de nanopartículas de platina com diferentes estruturas de materiais carbonáceos (nanotubos de carbono ou carbono desordenado), de acordo com a concentração de NPs no meio reacional, temperatura de pirólise e presença de ferroceno na solução de partida; a segunda proposta apresentada neste trabalho para a obtenção de materiais do tipo Pt/C consistiu da pirólise de uma dispersão das nanopartículas em poliálcool furfurílico. Neste caso as amostras apresentam-se na forma de uma massa carbonácea contendo as nanopartículas de platina homogeneamente dispersas no seu interior.

## Abstract

This work describes a novel route to the preparation of dodecanethiol-stabilized platinum nanoparticles through a water/toluene biphasic system, as well as the utilization of these nanoparticles in carbon-based nanocomposites. The nanoparticles synthesis was carried out through modifications on the experimental route to silver nanoparticles in a water/toluene biphasic system. The obtained samples were characterized by different techniques, as Raman and infrared spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, dynamic light scattering and transmission electron microscopy. The obtained results shown that dodecanethiol-stabilized platinum nanoparticles were obtained with face centered cubic structure and a narrow size distribution. The synthetic route developed makes possible the control on the medium size of the nanoparticles (1.7; 2.2 and 2.3 nm) through a control in some experimental parameters. The platinum nanoparticles presented good catalytically performance towards methanol oxidation.

After the synthesis and characterization, the platinum nanoparticles were used in the preparation of different platinum/carbon nanocomposites. Two different synthetic approaches were developed: the first one was based on a spray pyrolysis of a benzene/ferrocene solution in which the platinum nanoparticles were dispersed. This route produced samples in which the platinum nanoparticles were mixed to different carbonaceous structures (as carbon nanotubes and disordered carbon), according the platinum concentration in the precursor solution, temperature of pyrolysis and presence of ferrocene in the solution; the second synthetic route was based on the pyrolysis of a dispersion of nanoparticles in polyfurfuryl alcohol, yielding a carbonaceous mass in which the platinum nanoparticles were homogeneously dispersed.

## 1 – Introdução

### 1.1 - *Nanociência e Nanotecnologia: propriedade vs tamanho*

Nas últimas décadas, um grande número de pesquisas envolvendo materiais nanoestruturados tem sido observado. O termo “*nano*” é utilizado quando se trata de dimensões da ordem de um bilionésimo do metro, ou seja, quando falamos em materiais nanoestruturados estamos nos referindo a materiais com dimensões extremamente pequenas, os quais são constituídos por um número bastante reduzido de átomos. Nanociência é o termo usado para descrever o estudo e desenvolvimento de novos métodos de síntese e caracterização, bem como a compreensão do comportamento de materiais em escala de tamanho nanométrica, buscando meios de controlar tamanho e propriedade, ao passo que nanotecnologia tem como objetivo o aproveitamento e aplicação, utilizando-se das propriedades inovadoras apresentadas por esses materiais.<sup>[1-4]</sup>

Frente ao número cada vez maior de publicações, podemos dizer que Nanociência e Nanotecnologia (N&N) constituem uma área emergente do conhecimento científico, apresentando um grande impacto na nossa sociedade, que se acredita incomparável a qualquer outro desenvolvimento tecnológico na história da humanidade até o presente momento. O desenvolvimento de novos materiais com propriedades únicas tem beneficiado inúmeras áreas do conhecimento como química, física, engenharias, eletrônica, biologia, medicina, ciência dos materiais, etc.<sup>[1-4]</sup>

As vantagens da utilização de materiais nanoestruturados vão muito além da possibilidade de miniaturização de componentes eletrônicos e dispositivos diversos. A principal motivação para o rápido desenvolvimento e utilização dos nanomateriais é justamente a alteração nas propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas (sem alterar a composição química) observada quando um determinado material se encontra em escala nanométrica. Por exemplo, materiais semicondutores podem se tornar isolantes quando se apresentam em

escala de tamanho suficientemente pequena. E são justamente essas novas propriedades que estão sendo exploradas, uma vez que surgem novas possibilidades de aplicações nas mais diversas áreas das ciências.<sup>[4-6]</sup>

O estudo das propriedades óticas, elétricas e magnéticas dos nanomateriais mostra que estas são fortemente dependentes do seu tamanho. Evidências de tal efeito têm sido observadas há algum tempo. O desenvolvimento de métodos experimentais possibilitou a síntese de nanomateriais de maneira controlada e reprodutível, e a utilização de métodos de caracterização tem permitido o monitoramento e estudo sistemático das nanoestruturas.<sup>[7]</sup>

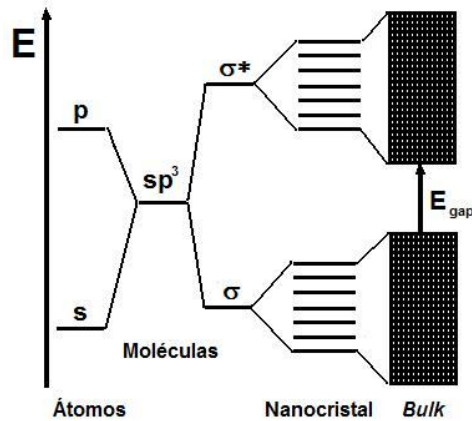
Existem basicamente dois efeitos que são os principais responsáveis pela variação nas propriedades de nanomateriais. O primeiro está relacionado à fração de átomos de superfície. Os átomos na superfície de uma nanopartícula têm menor número de átomos vizinhos coordenados no material estendido, isso implica que esses átomos de superfície possuem um número de coordenação menor. Como consequência direta, temos que esses átomos são menos estáveis termodinamicamente, apresentando elevada energia, e com isso são mais susceptíveis a formar ligações. O segundo é o efeito de confinamento quântico, que está diretamente relacionado com variações nas propriedades óticas e eletrônicas de um nanomaterial. Este fenômeno pode ser explicado através de uma aproximação ao “modelo da partícula na caixa”, onde o tamanho da caixa é dado pelas dimensões das nanopartículas.<sup>[8-11]</sup>

Em um semicondutor, por exemplo, um elétron excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixa um buraco na banda de valência. Nesse caso, elétrons e buracos apresentam atração coulômbica, formando um par elétron-buraco, do tipo hidrogenóide, o qual recebe o nome de exciton. O efeito quântico de tamanho ocorre quando o comprimento de onda de de Broglie do exciton apresenta valores muito próximos ao tamanho da partícula. Em outras palavras, em materiais nanométricos, o exciton fica confinado às dimensões reduzidas desses materiais. Quando isso ocorre, a partícula se comporta eletronicamente como um *quantum dot* de dimensão zero, obedecendo às leis da mecânica

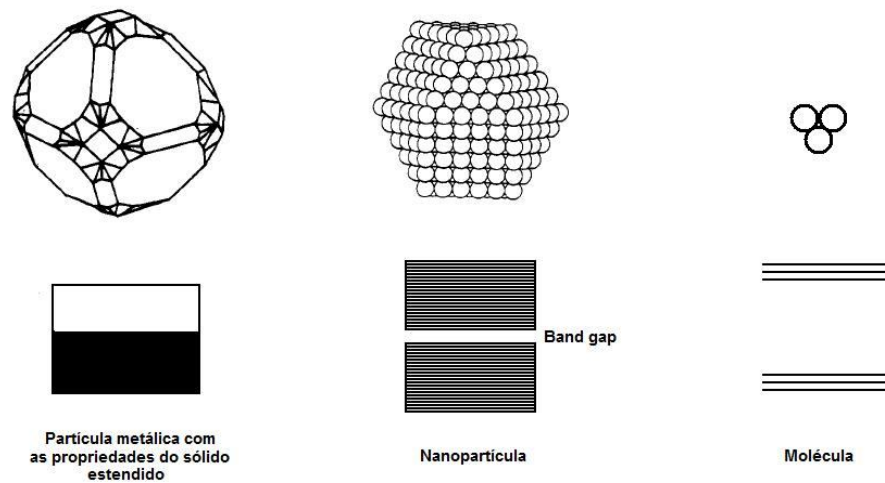
quântica.<sup>[8-10]</sup> De uma maneira geral o efeito de confinamento quântico é observado em partículas com tamanho variando entre 1 a 10 nm para metais e de 1 a 200 nm para semicondutores.<sup>[8-11]</sup>

Em materiais sólidos os átomos contribuem com seus estados atômicos para a formação de bandas, onde a largura da banda depende do número de átomos que a constitui. Em outras palavras, quando se trata de um átomo apenas, seus elétrons ocupam orbitais atômicos, os quais formam um conjunto discreto de níveis de energia. Quando consideramos um sistema com N átomos de uma mesma espécie, cada nível de energia se desdobra em um conjunto de N níveis, e quanto maior for o número de átomos contido no sistema, maior será o número de subníveis desdobrados, o que resulta em um elevado número de níveis muito próximos uns aos outros, formando uma banda de energia quase contínua, no lugar dos níveis de energia discretos de um átomo individual, conforme ilustrado na Figura 1.<sup>[8,9,12]</sup>

Se uma partícula metálica, por exemplo, com as propriedades características do *bulk*, tiver seu tamanho reduzido até algumas dezenas ou centenas de átomos, a densidade de estados energéticos tanto da banda de valência quanto da banda de condução será muito menor, e como consequência as propriedades eletrônicas e óticas serão drasticamente afetadas. As propriedades físicas e químicas dessas nanopartículas não serão as mesmas do sólido estendido, muito menos de um composto molecular. Estas apresentam propriedades únicas, as quais são fortemente influenciadas pelo tamanho da partícula, distância entre as partículas vizinhas, morfologia e presença de camadas protetoras.<sup>[13]</sup> Além disso, as nanopartículas de metais apresentam um *band gap* entre as bandas de condução e valência, o que não ocorre no sólido estendido,<sup>[8,9,12-14]</sup> Figura 2.



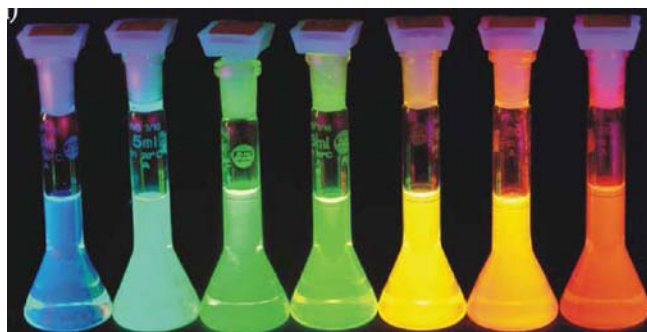
**Figura 1:** Representação esquemática da evolução dos estados eletrônicos em um semicondutor, passando de um átomo até o sólido estendido.<sup>[8]</sup>



**Figura 2:** Evolução do *band gap* e densidade de estados de materiais metálicos com relação ao número de átomos no sistema.<sup>[14]</sup>

Para semicondutores, a variação de propriedades quando estes se apresentam em tamanho nanométrico pode ser observada no espectro de absorção. Com a redução do tamanho ocorre um deslocamento da excitação eletrônica para maiores valores de energia (*blue shift*). Esse fenômeno pode ser facilmente entendido, uma vez que quanto menor o tamanho da partícula, maior será o valor do *band gap* decorrente da estruturação dos níveis de energia. Um exemplo ilustrativo da dependência do valor do *band gap* com o tamanho da

partícula é justamente a propriedade de luminescência das nanopartículas de semicondutores. Na Figura 3, temos uma ilustração da fluorescência de dispersões de nanopartículas de CdSe-CdS do tipo *core-shell*. Através do controle do tamanho das nanopartículas, é possível ajustar a fluorescência, desde o azul (1,7 nm) até o vermelho (6 nm).<sup>[10]</sup>



**Figura 3:** Fluorescência de dispersões coloidais de nanopartículas CdSe@CdS com diferentes tamanhos médios (aumentando da esquerda para a direita).<sup>[10]</sup>

Estudos mais detalhados sobre propriedades e aplicações desses materiais somente são possíveis quando o material nanoestruturado apresenta tamanho, morfologia, cristalinidade e composição química desejados. Para se explorar as novas propriedades e conhecer as possíveis aplicações potenciais das nanoestruturas, os métodos de síntese representam o primeiro aspecto de caráter fundamental. Estes materiais precisam apresentar pelo menos uma dimensão em escala nanométrica, sendo que podemos citar como exemplos as nanopartículas (incluindo *quantum dots*), nanobastões, nanofios, nanotubos, filmes finos, super-cristais (sistemas condensados construídos pelo arranjo tridimensional de unidades nanométricas), entre outros.<sup>[13,14]</sup>

Existem vários métodos de síntese de materiais nanoestruturados, os quais podem ser divididos em dois tipos: os métodos físicos (*top down*) e químicos (*bottom up*). Os métodos físicos consistem da obtenção das nanoestruturas partindo-se do material em escala maior, sendo que este é manipulado até que se atinja a escala de tamanho desejada. Por outro lado,



nos métodos químicos, materiais são crescidos átomo a átomo, molécula a molécula ou cluster a cluster, e a reação é interrompida quando se atinge o tamanho desejado.<sup>[10,15-17]</sup>

Os métodos químicos utilizados na síntese de nanomateriais já são conhecidos há muitas décadas. Tradicionalmente a química de colóides tem possibilitado a obtenção de partículas micrométricas (ou sub-micrométrica) homogeneamente dispersas. Com o advento da N&N, recentemente a química de colóides tem direcionado esforços, com sucesso, à obtenção de nanopartículas homogeneamente dispersas em solventes adequados.<sup>[18-19]</sup> A grande maioria dos estudos está voltada para a obtenção de nanopartículas estáveis na faixa de tamanho desejada, uma vez que as nanopartículas que apresentam alta homogeneidade de tamanho, forma e composição química apresentam maior potencial de aplicação. Em especial, as nanopartículas esféricas, por representarem a forma termodinamicamente mais estável, têm sido alvo da maioria dos estudos devido à maior facilidade de síntese.<sup>[18-19]</sup>

Dentre os métodos químicos, a síntese por precipitação certamente é o método mais utilizado na obtenção de colóides nanoparticulados. Este método utiliza-se de soluções precursoras, levando à obtenção do colóide, onde as nanopartículas formadas permanecem homogeneamente dispersas no solvente adequado. Uma das vantagens desta rota é a versatilidade, uma vez que possibilita o controle fino de vários parâmetros de síntese, além do custo relacionado ser relativamente baixo.<sup>[11,20]</sup> A síntese por precipitação envolve processos simultâneos de nucleação, crescimento e agregação (e/ou coersão) das partículas.<sup>[11,20]</sup> Apesar da ampla utilização desse método, o mecanismo da reação de precipitação ainda não é bem estabelecido, devido à dificuldade de se isolar cada uma das etapas para um estudo aprofundado.<sup>[20]</sup>

A teoria envolvida na síntese por precipitação não é um assunto trivial. Entretanto, é importante ressaltar algumas das características fundamentais desse método. As condições de baixa solubilidade e supersaturação, necessárias para a formação dos produtos da reação de precipitação, demonstram que a nucleação representa a etapa fundamental para que o

processo de precipitação ocorra, uma vez que será formado um grande número de pequenas partículas. Uma vez formados os núcleos, processos secundários como aglomeração e amadurecimento de Ostwald têm início, os quais afetam drasticamente o tamanho e morfologia do produto e como consequência, suas propriedades. As condições de supersaturação necessárias para que o processo de precipitação ocorra são resultantes de uma reação química (reações de oxidação, hidrólise, redução, etc), portanto, as variáveis de reação como proporção entre os reagentes, ordem e velocidade de adição dos reagentes têm influência direta no tamanho e morfologia do produto resultante.<sup>[11,20]</sup>

Num processo de precipitação, a etapa de nucleação tem início a partir do momento em que se atinge a condição de supersaturação da espécie em crescimento. O evento mais simples nessa etapa de nucleação é justamente a formação de pequenos cristalitos (núcleos) compostos de apenas algumas camadas atômicas, isto é, alguns átomos se unem para formar uma pequena “ilha”, onde a energia de coesão entre os átomos deve ser suficiente para agir contra uma possível dissociação dos mesmos.<sup>[20-23]</sup>

Quando a concentração de um determinado soluto excede seu equilíbrio de solubilidade, surge uma nova fase, ou seja, ocorre a formação de uma fase sólida a partir de uma solução supersaturada. Uma solução supersaturada apresenta alta energia livre de Gibbs, e uma maneira de minimizar a energia total do sistema é justamente isolar o soluto da solução.<sup>[20-23]</sup> Esta redução de energia livre do sistema pode ser vista como a força motriz que induz o processo de nucleação, seguido do crescimento de nanopartículas. Assim, pode-se dizer que a energia livre por unidade de volume da fase sólida,  $\Delta G_v$ , depende diretamente da concentração do soluto.<sup>[22,23]</sup>

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{V} \ln(C/C_0) \quad (1)$$

onde C é a concentração do soluto,  $C_0$  é a concentração no equilíbrio, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura e V é o volume molecular da espécie precipitada.

A equação 1 nos mostra que quando  $C > C_0$ ,  $\Delta G_v$  será negativo e a nucleação ocorrerá espontaneamente. Se assumirmos a formação de núcleos esféricos de raio  $r$ , a variação de energia livre de Gibbs por unidade de volume da espécie precipitada,  $\Delta\mu_v$ , pode ser definida como:

$$\Delta\mu_v = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \Delta G_v \quad (2)$$

onde  $r$  é o raio do núcleo. A redução de energia que acompanha a formação da nova fase é contrabalanceada pelo surgimento de uma energia de superfície, que resulta em um aumento da energia superficial do sistema,  $\Delta\mu_s$ , descrita pela equação 3,

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \cdot \gamma \quad (3)$$

onde  $\gamma$  é a energia superficial por unidade de área.<sup>[23]</sup>

Assim podemos definir a variação do potencial químico de formação dos núcleos,  $\Delta G$ , como:

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot \gamma \quad (4)$$

É importante ressaltar que os núcleos formados se mantêm estáveis somente a partir de um tamanho crítico  $r^*$ . Quando o núcleo formado apresenta raio menor que  $r^*$ , este será redissolvido na solução para reduzir a energia livre total, enquanto que os núcleos formados com raio superior à  $r^*$  continuarão crescendo.<sup>[22,23]</sup> No tamanho crítico temos  $r=r^*$  e  $d\Delta G/dr = 0$ , sendo o tamanho crítico  $r^*$  e a energia livre de Gibbs no tamanho crítico,  $\Delta G^*$ , definidos como:

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (5)$$

$$\Delta G^* = \frac{\pi 16 \gamma}{(3\Delta G_v)^2} \quad (6)$$

onde  $\Delta G^*$  representa a barreira de energia que deve ser superada para que o processo de nucleação ocorra e  $r^*$  representa o tamanho mínimo de um núcleo esférico estável.<sup>[22,23]</sup>

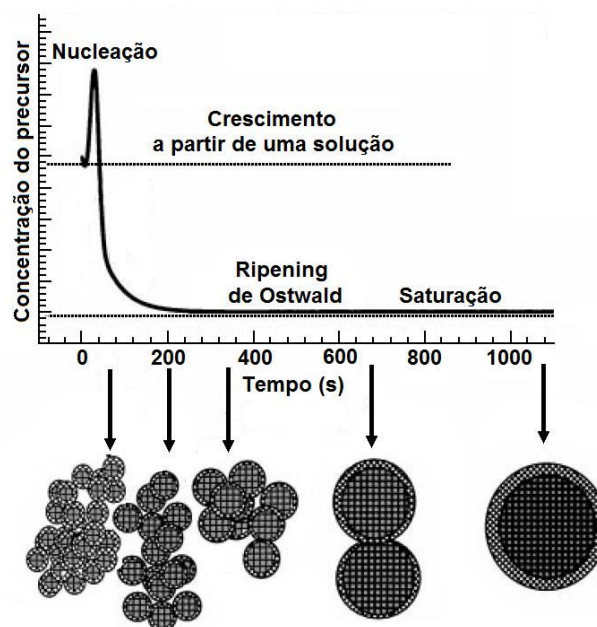
A nucleação ocorre quando a concentração do soluto atinge um valor mínimo de saturação necessária para superar a barreira de energia definida pela equação 6, sendo que a taxa de nucleação aumenta rapidamente com o aumento da concentração. Acima da concentração de equilíbrio do soluto o crescimento tem início, isso significa que uma vez formados os núcleos, o seu crescimento ocorre simultaneamente. Nessas condições, embora seja impossível separar os dois processos, eles ocorrem com velocidades diferentes.

Para a obtenção de nanopartículas com distribuição de tamanho uniforme, é necessário que todos os núcleos sejam formados ao mesmo tempo. Uma vez formados sob as mesmas condições, os núcleos apresentam tamanhos muito próximo e crescem de maneira uniforme. Este processo está esquematizado na Figura 4.

Os núcleos formados na etapa de nucleação continuam crescendo, e surgem as diferentes morfologias ou formas das partículas (quadrados, triângulos, hexágonos, esferas, etc). A etapa de crescimento das partículas é determinada por processos de difusão, onde os gradientes de concentração e temperatura governam a velocidade do crescimento das mesmas, seja pela coesão de *clusters* formados na etapa anterior (nucleação) ou pela adsorção de mais átomos à superfície do *cluster*, via transferência de massas a longas distâncias.<sup>[11,20-23]</sup>

O fenômeno de amadurecimento de Ostwald (ou coesão) diz respeito a um processo termodinamicamente espontâneo, que envolve o consumo de partículas menores pelas maiores. Este comportamento pode ser explicado considerando-se a discussão anterior a respeito da instabilidade de partículas muito pequenas. Como núcleos muito pequenos apresentam maior relação superfície/volume, a superfície desses apresenta alta energia e os

mesmos são instáveis. O sistema tende a minimizar a energia total, e para isso, as partículas menores difundem pela solução e se adicionam à superfície de partículas maiores, levando a um crescimento.<sup>[11,20-23]</sup>



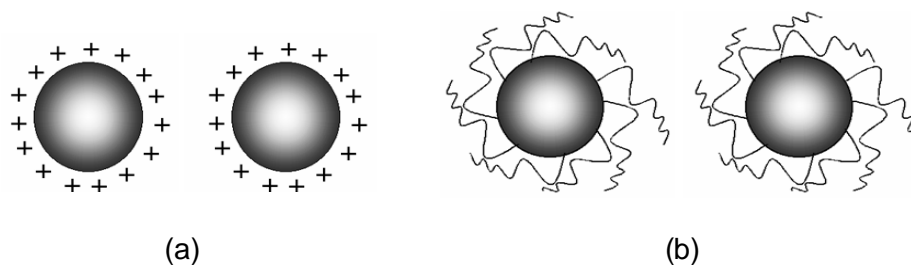
**Figura 4:** Ilustração do processo de nucleação e crescimento de nanopartículas coloidais.<sup>[7]</sup>

As nanopartículas (NPs), por apresentarem uma elevada área superficial são termodinamicamente instáveis. Uma maneira de minimizar essa energia é justamente diminuindo a área superficial, ou seja, as partículas tendem a se aglomerar.<sup>[11]</sup> Além disso, as nanopartículas atraem-se mutuamente, mesmo a longas distâncias, sendo mais um fator que favorece a condensação dessas NPs em grandes aglomerados.

Diante da discussão apresentada até aqui a respeito dos fatores termodinâmicos que acompanham a formação das nanopartículas, podemos afirmar que o crescimento ou coalescência das partículas precipitadas é praticamente inevitável sem a presença de um agente estabilizante. Para se obter nanopartículas estáveis através de processos de precipitação, é indispensável interromper o crescimento das partículas. Assim, a etapa final da reação de precipitação envolve a terminação do crescimento, obtida através da estabilização

termodinâmica da superfície das nanopartículas.<sup>[11,20,23]</sup> Além de controlar o tamanho das nanopartículas, a presença de um agente estabilizante pode levar à mudanças no comportamento químico (como a solubilidade, por exemplo).

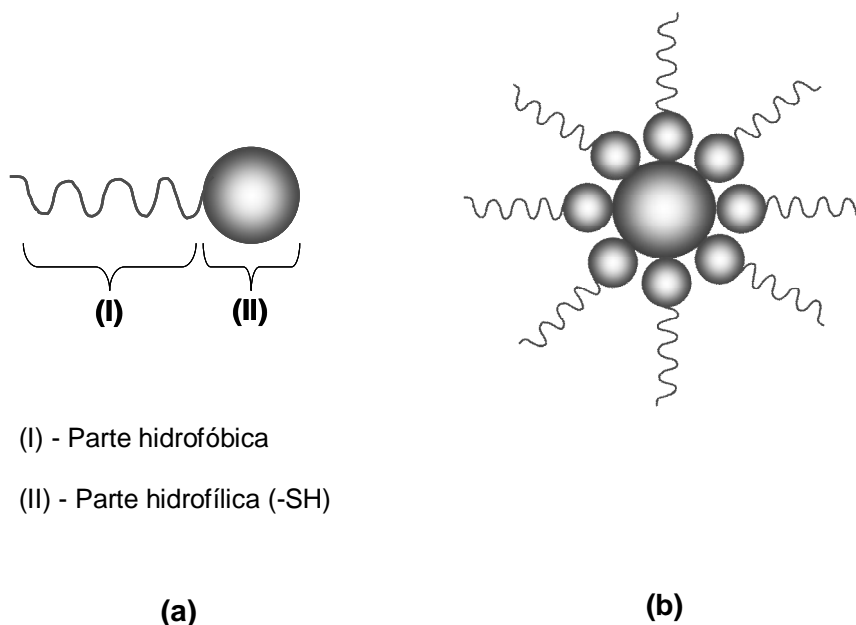
De uma maneira geral, a estabilização de dispersões de coloides nanoparticulados pode ser obtida de duas maneiras: i) as nanopartículas repelem-se por possuírem a superfície eletricamente carregada, Figura 5(a); ou ii) nanopartículas neutras têm a aproximação limitada por uma camada protetora de outro material (camada passivadora), onde a aproximação das partículas é limitada por efeito estérico, Figura 5(b). Em ambos os casos, um composto ou um íon é fortemente ligado à superfície da espécie em crescimento, de modo que todos os sítios disponíveis para crescimento são ocupados, e assim, este processo é interrompido.<sup>[11,20]</sup>



**Figura 5:** Exemplos de mecanismos de estabilização de nanopartículas: (a) partículas eletricamente carregadas e (b) partículas estabilizadas por uma camada passivadora.<sup>[11]</sup>

Os compostos que constituem a camada passivadora, conhecidos como agente passivante, podem apresentar diferentes estruturas químicas, dependendo da composição das nanopartículas, e são geralmente polímeros, surfactantes ou ainda moléculas orgânicas contendo grupos funcionais como  $-SH$ ,  $-CN$ ,  $-NH_2$ . Dentre esses grupos, os tióis têm sido amplamente estudados como passivantes, principalmente quando se trata de nanopartículas de metais. Estes apresentam grupamentos hidrofóbicos e hidrofílicos na mesma molécula, como ilustrado na Figura 6(a). Uma das principais vantagens da utilização de tióis como agente estabilizante de NPs é justamente o fato de que a presença dessas moléculas na superfície

das nanopartículas favorece a sua solubilidade em diferentes solventes orgânicos, o que abre novas possibilidades de aplicação.<sup>[11]</sup>



**Figura 6:** Representação esquemática de uma molécula de tiol (a), bem como da partícula metálica estabilizada por estas moléculas (b).<sup>[11]</sup>

## 1.2 – As nanopartículas metálicas

A relação entre propriedades de partículas metálicas e seu tamanho é conhecida desde o século XIX, quando Faraday demonstrou que a cor de partículas coloidais de ouro pode ser modificada mudando seu tamanho. Entretanto, o interesse em nanopartículas foi significativo apenas nas últimas décadas. As atividades de pesquisas relacionadas a essa área foram impulsionadas pela habilidade de controlar as propriedades dos materiais através do controle do tamanho das partículas.<sup>[11,20,24-28]</sup>

Dispersões coloidais de nanopartículas metálicas apresentam características únicas, as quais têm sido objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa. Esse interesse vem sendo impulsionado pelo avanço significativo nos métodos de síntese e caracterização, que possibilitam o controle sobre as propriedades das NPs de poucos nanômetros. Além disso,

essas NPs metálicas apresentam propriedades muito interessantes para aplicação em catálise, aplicações óticas, biológicas, entre outras.

Algumas nanopartículas metálicas (Au, Ag, Cu) apresentam propriedades óticas interessantes, caracterizadas por uma ressonância devida a uma oscilação coletiva de elétrons de superfície, decorrente da alta razão superfície/volume. Este efeito, conhecido como ressonância *plasmon*, pode ser visto por uma forte absorção na região do visível. O comprimento de onda da banda *plasmon* é fortemente dependente de fatores como tamanho e forma das NPs, bem como do meio em que estas se encontram. A espectroscopia UV-Vis tem sido muito usada para se obter informações qualitativas a respeito da distribuição de tamanho das NPs através do valor máximo da banda *plasmon* e também da largura à meia altura desta banda. Como um bom exemplo desse fenômeno, podemos citar as nanopartículas esféricas de ouro, onde o máximo de absorção da banda *plasmon* pode ocorrer em diferentes regiões do espectro, dependendo do tamanho da nanopartícula. No caso de nanopartículas com diferentes formatos, a anisotropia de forma pode levar à ocorrência de mais de uma oscilação *plasmon* em função da distância longitudinal e diâmetro.<sup>[11]</sup>

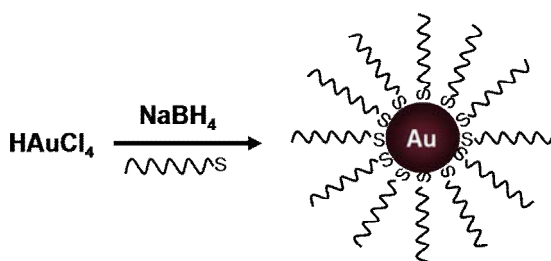
A precipitação de metais de transição a partir de soluções (aquosas ou não-aquosas) requer, na maioria dos casos, a redução química de um cátion metálico, sendo que os agentes redutores mais comumente encontrados na literatura são  $H_2$  gasoso,  $ABH_4$  (onde A representa um metal alcalino) e hidrazina hidratada ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ).<sup>[11,13,20]</sup>

NPs de ouro certamente são as mais estudadas atualmente,<sup>[13,14,20]</sup> justamente por apresentarem alta estabilidade e facilidade de obtenção. Como consequência, podemos encontrar na literatura uma série de métodos de síntese de NPs de ouro.<sup>[13,29-31,]</sup> Por exemplo, os métodos que empregam a redução do  $Au^{3+}$  por citrato já são conhecidos desde a década de 50 onde Turckevicht<sup>[30]</sup> introduziu esta metodologia, que alguns anos mais tarde, em 1973, Frens e col.<sup>[31]</sup> obtiveram nanopartículas de Au com tamanhos médios variando de 16 a 147 nm.



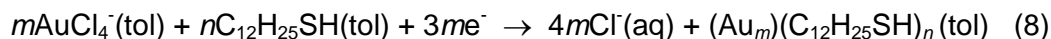
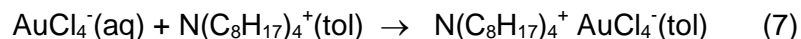
Dentre os métodos de síntese de NPs mais utilizados podemos destacar o método sol gel,<sup>[32]</sup> poliol,<sup>[33]</sup> microemulsão,<sup>[34]</sup> e a síntese em sistema bifásico.<sup>[35]</sup> Este último método é conhecido atualmente como um dos mais simples e versáteis para a obtenção de nanopartículas metálicas, em especial de metais nobres como ouro e prata.

A síntese apresentada por Brust<sup>[35]</sup> em 1994, inspirada no trabalho de Faraday utilizando um sistema bifásico, representou um marco importante na obtenção de nanopartículas metálicas. Este trabalho relata pela primeira vez a obtenção de NPs de ouro com tamanho controlado.<sup>[13,35]</sup> Além disso, as NPs obtidas por Brust<sup>[35]</sup> apresentam alta estabilidade, podendo ser isoladas e redissolvidas repetidas vezes em solventes orgânicos apropriados, sem que ocorra agregação ou decomposição. Basicamente, este método faz uso de tióis como agentes estabilizantes, que se ligam fortemente à superfície do Au, devido à alta afinidade entre Au e S, uma vez que ambos apresentam caráter macio. Neste processo o íon precursor do ouro ( $[\text{AuCl}_4]^-$ ) é transferido da solução aquosa para uma fase orgânica (no caso tolueno), com o auxílio do brometo de tetraoctilamônio (agente de transferência de fase). Uma vez na fase orgânica, os íons precursores são reduzidos com  $\text{NaBH}_4$ , na presença do dodecanotiol, conforme representado na Figura 7.

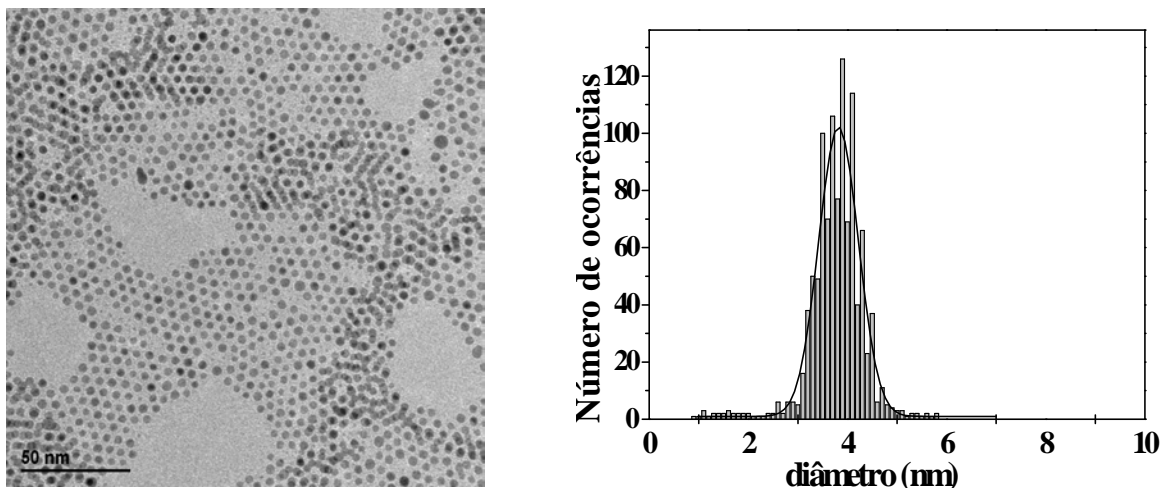


**Figura 7:** Representação esquemática da obtenção de uma nanopartícula de Au estabilizada por moléculas de dodecanotiol.<sup>[35]</sup>

A reação total pode se representada pelas equações (7) e (8) a seguir:



Frente ao sucesso obtido na síntese das NPs de Au por este método, o mesmo procedimento foi empregado na síntese de nanopartículas de Ag. Muitos esforços têm sido voltados ao refinamento do método apresentado por Brust,<sup>[15,35]</sup> visando um melhor entendimento da influência de alguns parâmetros sintéticos nas características finais das NPs. Nesse contexto, recentemente foi desenvolvida em nosso grupo de pesquisa a preparação de NPs de prata estabilizadas por dodecanotiol, baseada na metodologia descrita por Brust.<sup>[36]</sup> Nesse trabalho é apresentada a síntese de um conjunto de amostras, onde alguns parâmetros experimentais foram variados. Os resultado deste estudo sistemático da influência das variáveis de síntese (ordem e velocidade de adição dos reagentes e relação molar) indicaram que pequenas variações podem levar a significativas alterações nas características finais das nanopartículas, como estrutura, distribuição de tamanho, estabilidade e auto-organização. O controle rigoroso dos parâmetros experimentais citados foi fundamental na obtenção de amostras estáveis, com distribuição de tamanho estreita. Dentre as várias amostras estudadas, as melhores foram aquelas obtidas com adição rápida do agente redutor ao meio reacional, sendo que essas NPs mostraram estreita distribuição de tamanho e tendem a formar supercristais auto-organizados em 2 e 3 dimensões. Na Figura 8 temos uma imagem de MET, juntamente com o histograma de distribuição de tamanho nas NPs de prata obtidas com maior estabilidade. Nessa imagem podemos observar a presença de partículas esféricas com tamanho médio de 3,8 nm.<sup>[36]</sup>



**Figura 8:** Imagem de MET de uma da amostra de NPs de prata, juntamente com o histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas.<sup>[36]</sup>

Além das nanopartículas de Au e Ag, que são as mais amplamente estudadas, NPs de Pt também vêm sendo estudadas com o propósito de aumentar sua superfície, o que é de grande interesse devido à sua excelente capacidade catalítica. O método de redução por alcoóis (método poliol) é o que mais tem sido usado na síntese de nanopartículas de platina, entretanto, não foi encontrado nenhum registro na literatura sobre a síntese dessas NPs através do método de transferência de fase, utilizado com grande sucesso na síntese das nanopartículas de Au e Ag (conforme descrito anteriormente). Uma vez que permite um controle fino das condições de síntese, faz parte da proposta deste trabalho de tese a utilização deste procedimento de síntese para as nanopartículas de platina.

Algumas características, propriedades e aplicações específicas de NPs de Pt serão discutidas na próxima seção.

### 1.2.1 – Nanopartículas de platina: síntese e propriedades.

Os metais de transição conhecidos como metais do grupo da platina (Pd, Rh, Ru, Os, Ir e Pt) apresentam propriedades extraordinárias, devido principalmente à estabilidade química

(mesmo em altas temperaturas) e elevada atividade catalítica. Dentre estes metais, a platina, com elevado ponto de fusão (1769°C) e boa resistência à corrosão em eletrólitos ácidos, desempenha um importante papel em diversas aplicações industriais. Aproximadamente 42% de toda platina produzida no mundo é empregada em catalisadores. Destes, 90% são aplicados em sistemas de escape de automóveis, uma vez que a platina representa o catalisador mais eficiente em processos que visam a diminuição de poluentes proveniente da queima de combustíveis fósseis.<sup>[37-39]</sup>

Nano-estruturas de platina têm sido amplamente estudadas, uma vez que apresentam grande potencial de aplicação em diversos processos catalíticos. Tendo em vista o grande número de artigos científicos publicados, fica evidente a grande importância desses materiais para uma série de aplicações potenciais, como por exemplo, na síntese do ácido nítrico, na hidrogenação de alquenos, em eletrocatalisadores para oxidação de álcoois (o que é de fundamental importância no desenvolvimento de células a combustível), entre outros.

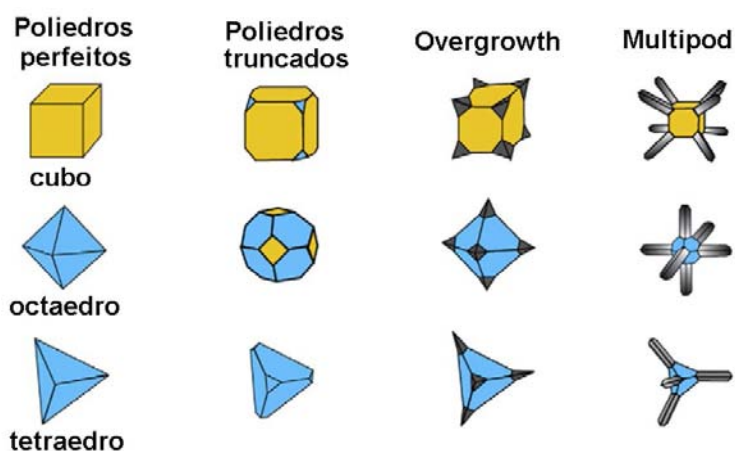
Na grande maioria dos casos, a aplicação de nanoestruturas de platina requer o controle de alguns parâmetros como tamanho, forma e monodispersão das NPs. Nesse sentido, muitos esforços têm sido direcionados no sentido de controlar e aprimorar as rotas de síntese de NPs de platina com morfologia bem definida, como nanopartículas esféricas,<sup>[40,41]</sup> nanotubos,<sup>[42]</sup> nanofios,<sup>[43]</sup> nanofolhas,<sup>[44]</sup> nanopartículas cúbicas e cuboctaédricas,<sup>[45-47]</sup> bem como formas estruturais mais complexas como nanopartículas triangulares,<sup>[48]</sup> tripés,<sup>[49]</sup> formas de “ouriços do mar”,<sup>[50]</sup> entre outras.

Já é bem conhecido que superfícies que apresentam ramificações têm maior atividade catalítica do que as superfícies completamente lisas. Então, levando-se em conta tamanho e estrutura, é possível controlar a atividade catalítica através do controle da forma das NPs durante a etapa de síntese.<sup>[40-50]</sup>

A platina apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada.<sup>[49,50]</sup> Na sua grande maioria, as nanoestruturas de Pt são obtidas como monocristais, os quais têm sido

sintetizados na presença de um estabilizante, através da redução de um precursor de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  ou  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , decomposição de um organometálico, ou ainda pela combinação dessas duas rotas, como por exemplo a decomposição hidrogenada do  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ . É possível ainda encontrar na literatura artigos que tratam da síntese eletroquímica de nanopartículas de Pt.<sup>[51]</sup> Na Figura 9, estão representadas algumas das formas encontradas de NPs de platina nas sínteses com controle de forma.

É bem conhecido que tanto a reatividade quanto a seletividade das nanopartículas de platina em reações catalíticas são dependentes do plano cristalográfico exposto na superfície.<sup>[49,50,52]</sup> Uma vez que durante a etapa de crescimento as nanoestruturas de platina expõem as faces de maior estabilidade, como (110), (100) ou (111), em determinadas condições de síntese, a face exposta pode ser selecionada controlando a taxa de crescimento das nanoestruturas,<sup>[48,56-58]</sup> ou seja, a cinética de nucleação e crescimento a partir de soluções homogêneas pode ser controlada pela adição controlada de ânions, cátions ou surfactantes, durante a etapa de síntese.<sup>[48]</sup>



**Figura 9:** Ilustração de algumas formas encontradas de nanoestruturas de Pt, onde as faces amarelas representam os planos (100) e as azuis, os planos (111).<sup>[48]</sup>

Já é bem conhecido que nanopartículas metálicas apresentam propriedades catalíticas muito superiores quando comparadas com o mesmo material em escala de tamanho maior (*bulk*). Este fenômeno é decorrente da elevada relação superfície/volume apresentada pelas NPs, ou seja, quanto menor a nanopartícula, maior a relação superfície/volume e consequentemente a topologia da superfície destas partículas se torna mais defeituosa, aumentando o número de sítios reativos.<sup>[53,54]</sup> Além disso, a eficiência catalítica das nanopartículas também depende da distribuição de tamanho e presença de agentes estabilizantes. Young e col.<sup>[53]</sup> apresentam um estudo do efeito do agente estabilizante sobre a atividade catalítica de nanopartículas de Pt estabilizadas, frente à eletro-oxidação de metanol à temperatura ambiente. O objetivo dos pesquisadores foi de avaliar a afinidade das nanopartículas de platina por dois agentes estabilizantes distintos (alquilamina e alcanotiol) e a influência de cada um destes na atividade catalítica das nanopartículas. Os resultados apresentados mostram que a afinidade pelo tiol aumenta com o tamanho da partícula, ao passo que a afinidade pela alquilamina aumenta quando o tamanho da partícula diminui. A força da ligação Pt-estabilizante mostrou ter forte influência sobre a atividade catalítica das partículas na reação de eletro-oxidação do metanol. Os experimentos de voltametria cíclica mostraram uma relação inversa entre a força da ligação e a atividade catalítica apresentada pelas nanopartículas estabilizadas. Isso significa que as nanopartículas com menores tamanhos apresentaram maior atividade catalítica na oxidação do metanol quando estabilizadas por alcanotiol. Já as nanopartículas maiores apresentaram maior eficiência na oxidação de metanol quando estabilizadas pela alquilamina.

Dentre os processos de síntese, o método poliol tem se destacado por permitir o controle fino da cinética da reação.<sup>[45-52]</sup> Uma das principais vantagens dessa rota sintética é o fato de que um polialcool, etileno glicol por exemplo, é utilizado tanto como solvente quanto agente redutor. Além disso, o poliol pode ainda atuar como agente estabilizante,<sup>[55]</sup> impedindo a aglomeração e crescimento das partículas. Na maioria dos casos, são utilizados agentes

estabilizantes extras, que apresentem alta afinidade por superfícies metálicas, e também boa solubilidade no poliálcool. Nesse sentido, varios materiais poliméricos têm sido usados como agente estabilizante extra nesse método de síntese, dentre os quais o mais amplamente utilizado é o PVP (polivinil pirrolidona).

Xia e col. têm reportado uma série de trabalhos que descrevem a obtenção de nanoestruturas com formas bem controladas através da adição de espécies inorgânicas ao meio reacional durante o processo de síntese (método poliol).<sup>[56-58]</sup> Um exemplo é a obtenção de nanocubos truncados de Ag através da adição de NaCl ao meio reacional.<sup>[56]</sup> Os íons cloreto apresentam influência sobre a estabilidade e solubilidade dos pequenos clusters que servem como semente para posterior crescimento da nanoestrutura. Esses autores descobriram ainda que a adição de traços de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ao meio reacional altera significativamente a cinética de reação de determinadas direções cristalográficas da platina, e como consequência, obtiveram nanotubos de platina com alta razão de aspecto.<sup>[57]</sup>

Frente a esses experimentos, fica evidente que a adição de espécies inorgânicas ao meio reacional pode ser considerada uma ferramenta tão poderosa quanto o uso de agentes estabilizantes no controle da forma das NPs, quando se utiliza o método poliol para obtenção das NPs metálicas. Em um trabalho publicado em 2004, Xia e colaboradores<sup>[58]</sup> descrevem o uso de nitrato de sódio para controlar a forma de nanopartículas de platina. A síntese foi realizada partindo-se de concentrações de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  e PVP constantes, enquanto a concentração do  $\text{NaNO}_3$  foi variada. Observou-se que com o aumento da concentração de  $\text{NaNO}_3$ , o tamanho, a uniformidade e o diâmetro médio das NPs são alterados. Uma vez que a quantidade de PVP manteve-se constante, estes resultados comprovam a influência do  $\text{NaNO}_3$  na obtenção das diferentes morfologias.

Nanocristais de Pt com morfologias mais complexas também podem ser obtidos. Com a cinética de redução bastante lenta do precursor de platina na presença do PVP e razão molar  $\text{Pt}^{\text{IV}}/\text{PVP}$  de 1:3,5, Wang e col.<sup>[50]</sup> obtiveram nanoestruturas com formado semelhante a

um “ouriço do mar”. A síntese foi realizada à temperatura de 30°C durante três dias, na presença de ácido fórmico. Este trabalho é bastante interessante, uma vez que descreve a síntese de maneira simples de uma estrutura complexa, em uma única etapa. Além disso, essas partículas apresentaram elevada atividade catalítica tanto na redução do oxigênio, quanto na oxidação eletroquímica do metanol.<sup>[50]</sup>

O método de redução de sais de platina por gás hidrogênio também tem sido empregado há muitos anos na obtenção de NPs de platina, desde 1942, quando Rampino e Nord<sup>[59]</sup> apresentaram esta técnica pela primeira vez. Esta metodologia de síntese consiste na redução do  $K_2PtCl_4$ , onde poliacrilato de sódio é usado como agente estabilizante das NPs. Inaba e col.<sup>[38]</sup> apresentam um trabalho onde é evidenciado o efeito da relação molar Pt/polímero, bem como massa molecular média do polímero e temperatura de reação sobre a forma e tamanho das NPs. Os autores obtiveram NPs cúbicas de Pt, através do controle desses parâmetros, as quais se apresentaram com tamanho médio de 10,3 nm. Essas NPs apresentaram valores consideráveis de atividade catalítica frente à eletrorredução do oxigênio em meio ácido.<sup>[38]</sup>

Além do método poliol, muitos trabalhos são encontrados na literatura que descrevem a síntese de nanopartículas de platina utilizando-se diferentes rotas sintéticas<sup>[60-65]</sup> dentre os quais destacamos aqueles que buscam a obtenção de NPs estabilizadas por um alcanotiol. É interessante ressaltar que apesar do método de transferência de fase descrito por Brust ter se transformado na mais popular rota de síntese de NPs de Au e Ag estabilizadas por tióis, não há registros na literatura da utilização desta rota na preparação de NPs de Pt. Algumas tentativas de fazê-lo mostraram-se ineficientes, como por exemplo, o trabalho descrito por Eklund e Cliffel.<sup>[60]</sup> Outras rotas para preparar NPs de platina estabilizadas por tióis foram descritas, como por exemplo o método de síntese em sistema monofásico<sup>[61-63]</sup> desenvolvido por Yee e col.<sup>[61]</sup> Nesse método, os autores utilizaram tetrahidrofurano como solvente e o  $H_2PtCl_6$  foi reduzido, na presença do octanotiol, pelo trietilborohidreto de lítio. Os autores



relatam a obtenção de nanopartículas de platina estáveis, com estrutura cristalina cúbica de face centrada e diâmetro médio de aproximadamente 3 nm. Baseado neste trabalho, Tu e col.<sup>[62]</sup> fizeram um estudo da influência da variação de alguns parâmetros de síntese como velocidade de adição do agente redutor e relação molar Pt/tiol. As amostras obtidas neste estudo apresentam quatro composições diferentes, onde a quantidade de octanotiol adicionada ao meio reacional (e conseqüentemente, a quantidade de octanotiol presente na superfície das nanopartículas) foi variada. As diferentes amostras apresentaram diferentes tamanhos médios das NPs de 0,9 nm até 2,2 nm.

Sarathy e colaboradores<sup>[64]</sup> desenvolveram uma metodologia de síntese de nanopartículas de metais nobres (Au, Ag e Pt), baseada em um sistema bifásico, onde as nanopartículas já formadas (e não os precursores) são transferidas de uma fase aquosa para uma fase orgânica onde se encontra o agente estabilizante. As nanopartículas obtidas apresentam-se em formatos aproximadamente esférico com diâmetros médios de 4 nm.

Zhao e colaboradores,<sup>[65]</sup> utilizando o mesmo procedimento de síntese, obtiveram NPs de platina dispersas em tolueno, as quais apresentaram excelente estabilidade por mais de dez meses. A dispersão dessas NPs, quando gotejada em uma grade de cobre recoberta com um filme de carbono (procedimento específico para análise por microscopia eletrônica de transmissão), levou à formação de um filme onde as partículas apresentam auto organização numa configuração bi-dimensional bem definida. Esse tipo de organização de NPs de platina, especialmente na fase cúbica, é muito raro. Os pesquisadores puderam confirmar que a auto-organização das NPs pôde ser alcançada nas condições utilizadas, sem a necessidade de nenhuma força externa, apenas com a evaporação do solvente. Variações experimentais nesta rota de síntese foram também realizadas com sucesso por Young e col.<sup>[66]</sup>

A síntese de NPs através da redução eletroquímica do ácido hexacloroplatínico também é um método freqüentemente encontrado na literatura. Uma das principais vantagens dos métodos eletroquímicos é a simplicidade dos procedimentos de síntese. Além disso,

apresenta alto rendimento e amostras livres de impurezas remanescentes do processo de síntese. Zhou e colaboradores<sup>[51]</sup> descrevem a síntese utilizando um novo método que consiste da utilização de um eletrodo rotativo, na presença de PVP (agente estabilizante). Essas NPs apresentam-se monodispersas, em tamanho nanométrico, e alta estabilidade por longos períodos, sendo este sistema adequado para a síntese de nanopartículas em grande escala.<sup>[51]</sup>

Como citado anteriormente, a maior parte dos trabalhos envolvendo a síntese de nanopartículas de platina tem como objetivo final tirar proveito da alta capacidade catalítica deste metal. A platina tem sido considerada como um dos melhores catalisadores existentes, e vem sendo empregada em uma série de reações, inclusive reações eletroquímicas. O uso da platina como eletrocatalisador pode ser realizado tanto para oxidação anódica como para redução catódica, aumentando consideravelmente a cinética das reações em eletrodos, o que possibilita um grande avanço no desenvolvimento tecnológico das células a combustível.<sup>[67-68]</sup>

De maneira geral os catalisadores são de vital importância na química de muitos processos industriais. Entretanto os custos referentes à utilização de metais nobres e raros como a platina representam um fator limitante para um grande número de aplicações comerciais. A procura por métodos alternativos que apresentem alta eficiência aliada à redução dos custos do catalisador são objetos de estudo desde a década de 60.<sup>[69-71]</sup> Uma alternativa promissora consiste da utilização de materiais de suporte para o catalisador metálico. O material escolhido como suporte deve permitir a fina distribuição e estabilização de partículas muito pequenas do catalisador. Uma vez que a catálise é um efeito de superfície, o material de suporte deve apresentar a maior área superficial possível, garantindo o acesso a um grande número de sítios quimicamente ativos do catalisador. O carbono, em suas diferentes formas alotrópicas, tem sido muito utilizado como material de suporte para partículas metálicas visando a confecção de catalisadores de custos reduzidos. Este apresenta algumas vantagens quando comparado com outros materiais também testados como suporte (como a sílica, MgO e a alumina), como a possibilidade de se obter forma,

tamanho e porosidade ajustáveis, estabilidade química, resistência à corrosão, baixo custo, resistência térmica e boa condutividade elétrica.<sup>[72,73]</sup>

Materiais a base de platina dispersa em carbono de alta área superficial são catalisadores em potencial nos processos de oxidação e redução necessários para o funcionamento de uma célula a combustível alimentada por  $H_2/O_2$ .<sup>[74-76]</sup> As principais características deste importante dispositivo de geração de energia limpa serão tratadas a seguir.

### **1.3 – Células a combustível**

Energia é uma questão chave para nossa sociedade, e também representa o ponto inicial para o desenvolvimento econômico. Formas sustentáveis e renováveis de energia têm se mostrado como um conceito fundamental para um futuro próximo. É possível encontrar inúmeras definições, mas podemos resumir que as atividades sustentáveis representam aquelas que atendem às necessidades atuais sem destruir a possibilidade de futuras gerações, atendendo as necessidades econômicas, sociais e ambientais.

Atualmente, o nosso sistema de geração de energia não é sustentável. Em 2001, 80% da energia utilizada no mundo foi derivada de combustíveis fósseis, o qual desempenha importante papel no setor de transporte e geração de energia elétrica. O petróleo, que é a fonte tradicional de energia, foi tão continuamente extraído que seus poços já começam a se esgotar, pouco menos de 100 anos após o início de sua utilização efetiva.<sup>[77]</sup>

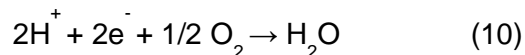
Já não é novidade que a produção de combustível fóssil tende a diminuir a partir da metade desse século. Surge então, uma necessidade urgente de desenvolver processos de alta eficiência e fontes alternativas de energia, como medidas preventivas e de contorno ao problema da escassez, ou seja, sistemas de geração de energia mais eficientes e menos poluentes.

Exemplos de fontes renováveis incluem a energia solar (painel solar, célula fotovoltaica), a energia eólica (turbina eólica, cata-vento), a energia hídrica (roda d'água, turbina aquática), a biomassa (matéria de origem vegetal), etc. Existem outras fontes renováveis de energia. O hidrogênio, por exemplo, é abundante na natureza, e pode ser usado para produzir eletricidade através de células a combustível.<sup>[78-80]</sup>

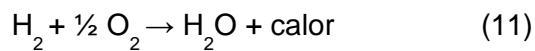
A célula a combustível constitui uma alternativa eficiente para a geração de energia elétrica limpa e de alta eficiência. Consiste de um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia de uma reação química em energia elétrica e térmica, sem a convencional reação de combustão.<sup>[74-76,81]</sup> Nesse tipo de dispositivo, o hidrogênio é oxidado no ânodo, liberando elétrons que migram para o cátodo (onde irão reduzir o oxigênio). Em uma célula a combustível, entretanto, ambas as reações são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo passando por um circuito externo. Os íons carregados, tanto positivamente quanto negativamente, movem-se através de um eletrólito de transporte de íons. Estas células podem ser classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado e a temperatura de operação, o que acarreta na geração de diferentes tipos de célula a combustível com diferentes características.<sup>[75,76]</sup> Dentre elas, as células de membrana polimérica (PEMFC – *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) são consideradas as mais promissoras, tanto para aplicações estacionárias quanto para aplicações móveis, uma vez que além da alta eficiência e ausência de emissões tóxicas, esse tipo de célula pode operar a baixas temperaturas.<sup>[82-84]</sup> Estas células, em princípio, são baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, geralmente hidrogênio. Assim, no ânodo da célula, o hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, segundo a reação:



No cátodo, que também é constituído de um eletrodo de difusão gasosa, tem-se a seguinte reação de redução do oxigênio:



A reação global é acompanhada de liberação de calor, e pode ser escrita da seguinte maneira:



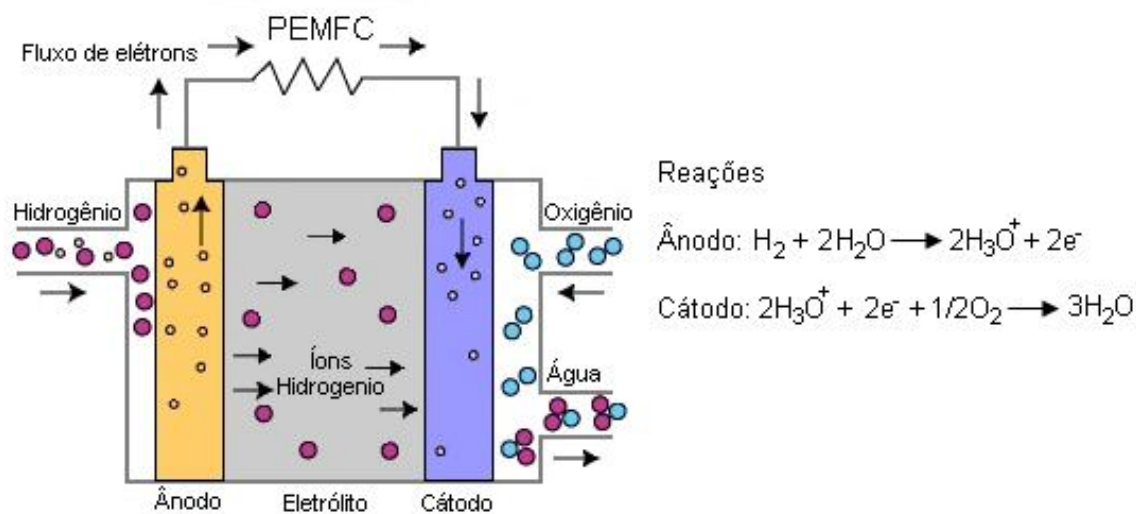
Como podemos observar, de acordo com as equações 9 a 11, as reações anódicas e catódicas representam a quebra de uma ligação química entre átomos de hidrogênio e oxigênio, respectivamente. A ruptura dessas moléculas diatômicas necessita de energias de ativação comparáveis às suas energias de formação, quando as reações são homogêneas e ocorrem em fase gasosa. Em uma célula eletroquímica, entretanto, ambas as reações são heterogêneas, sendo catalisada na superfície do eletrodo. Nas células que operam a baixas temperaturas utiliza-se platina como catalisador tanto nas reações anódicas como catódicas.

O sucesso das PEMFC depende da durabilidade da sua performance e também dos custos, que devem ser comparáveis com outros dispositivos de conversão de energia e geração de força. Já se encontram no mercado células a combustível com eficiência elétrica de 45% e eficiência total (elétrica + térmica) superior a 80%, aproveitando-se também o calor gerado pela própria célula (co-geração). Entretanto o alto custo das células a combustível constitui um fator limitante para seu uso e comercialização.<sup>[82-84]</sup>

As PEMFCs são constituídas basicamente dos seguintes componentes: camada de eletrólito (que é uma membrana polimérica trocadora de íons (PTFE), membrana Nafion<sup>®</sup>) e os eletrodos de difusão gasosa. Esses eletrodos consistem de camadas porosas, de espessura

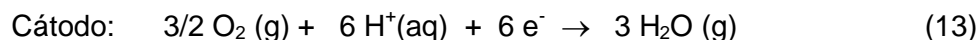
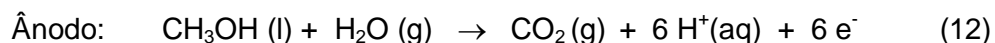
variando de 20  $\mu\text{m}$  até centésimos do milímetro, e são confeccionados por partículas de carvão ativado dopados com platina, aleatoriamente dispersa em tamanho nanométrico. Na Figura 10, tem-se uma representação esquemática de uma PEMFC<sup>[75,76,82]</sup>.

O uso do hidrogênio gasoso em células a combustível apresenta alguns inconvenientes operacionais: a compressão, armazenamento e distribuição do hidrogênio requerem tecnologias sofisticadas e de alto custo, o que dificulta seu uso principalmente em aplicações de grande impacto, como veículos ou equipamentos portáteis. Visando minimizar esse tipo de problema, muitos esforços têm sido realizados para o desenvolvimento de células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos. Dentre as diferentes moléculas orgânicas de cadeias pequenas, o metanol tem apresentado resultados promissores para ser utilizado diretamente em células a combustível.<sup>[83-85]</sup> Atualmente um grande número de estudos vem sendo realizado para viabilizar o uso direto de outros alcoóis como, por exemplo, o etanol, sendo de especial interesse para o Brasil.



**Figura 10:** Representação esquemática de uma célula a combustível operando com membrana trocadora de íon.<sup>[77]</sup>

As células de membrana polimérica alimentadas diretamente por metanol (DMFC- *Direct Methanol Fuel Cell*) operam em baixas temperaturas ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ), sendo as reações que ocorrem nos eletrodos descritos a seguir:



A reação completa de eletro-oxidação do metanol (reação 12) produz seis elétrons e o potencial padrão dessa célula apresenta valores muito próximos quando comparados com o potencial da PEMFC, que é de 1,23 V. Entretanto, quando comparada com a oxidação do hidrogênio, esta reação é muitas ordens de grandeza menor. Esse fato é resultado da formação de intermediários, como o monóxido de carbono,<sup>[86,87]</sup> durante a reação de eletro-oxidação do metanol, o que também acontece com outros álcoois.

O desenvolvimento de novos eletrocatalisadores representa uma alternativa extremamente promissora para solucionar essa questão, sendo uma etapa fundamental na confecção desse tipo de célula. Com o objetivo de aperfeiçoar a ação catalítica dos eletrodos, métodos alternativos têm sido propostos. O método utilizado para a obtenção dos catalisadores determina o tamanho da partícula que por sua vez desempenha papel fundamental na cinética de reação de redução do oxigênio em termos de atividade catalítica.

A platina dispersa em carbono (Pt/C) é o catalisador por excelência para os processos de oxidação e redução necessários para o funcionamento de uma célula a combustível. Por esse motivo, vários trabalhos têm sido descritos, utilizando diferentes formas de carbono como suporte para NPs de platina. Na maioria dos estudos encontrados na literatura, a característica comum é a busca por um material que apresente bom desempenho (elevada atividade catalítica aliada à resistência e durabilidade) e baixo custo na obtenção. Outro fator importante

quando se tem em mente a aplicação prática desses materiais é o processo de síntese, que na maioria dos casos envolve um grande número de etapas. Um grande diferencial no estudo desses materiais Pt/C é justamente a busca por métodos mais simples, que possibilitem a dispersão da Pt de maneira homogênea na superfície do material de suporte. O nosso grupo de pesquisa apresenta grande experiência na síntese de diferentes formas de carbono, que apresentam grande potencial de aplicação como suporte para a platina, na síntese dos catalisadores Pt/C. Alguns dos principais aspectos a respeito desses materiais serão discutidos com maior detalhe na próxima seção.

#### **1.4 – Catalisadores de platina suportada em carbono**

As diferentes formas alotrópicas do carbono são igualmente formadas por arranjos de ligações covalentes entre átomos de carbono. Entretanto, cada forma apresenta propriedades distintas, o que pode ser explicado pelas diferentes estruturas desses materiais. O átomo de carbono possui quatro elétrons de valência, podendo se hibridizar em três formas diferentes:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . O carbono  $sp^3$  tem os quatro elétrons de valência igualmente distribuídos em quatro orbitais híbridos  $sp^3$ , resultando em ligações do tipo  $\sigma$ , com ângulo de  $109^\circ 28'$ , formando um tetraedro regular. No carbono  $sp^2$ , três elétrons encontram-se distribuídos em três orbitais híbridos  $sp^2$ , responsáveis pela realização de ligações  $\sigma$ . O quarto elétron se encontra em um orbital p puro não-estabilizado e é capaz de formar ligações  $\pi$  com outro orbital p. A configuração estrutural apresentada neste caso é trigonal plana, com ângulo de  $120^\circ$ . Já no carbono  $sp$ , dois elétrons formam dois orbitais híbridos simétricos (ligação  $\sigma$ ) e os outros dois formam duas ligações do tipo  $\pi$ . A configuração estrutural para a hibridização  $sp$  é linear ( $180^\circ$ ).<sup>[88-92]</sup>

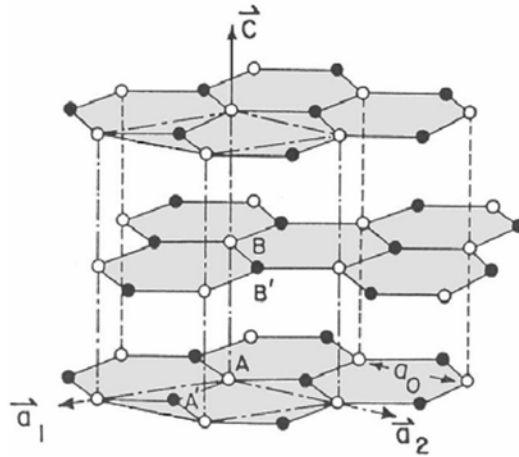


### 1.4.1 - Grafite

A estrutura cristalina do grafite é formada pelo empilhamento de várias lamelas bidimensionais chamadas de grafeno, onde os átomos estão arranjados em hexágonos numa hibridização  $sp^2$ , de acordo com a representação esquemática presente na Figura 11. A distância interplanar entre as lamelas consecutivas ao longo do eixo  $c$  é de 0,3354 nm, sendo estas atraídas por interações fracas, do tipo van der Waals. Estas interações fracas permitem que as folhas de grafeno deslizem umas sobre as outras, garantindo a este material excelente propriedade lubrificante. A alta mobilidade dos elétrons  $\pi$  deslocalizados confere ao grafite boa condutividade. A condutividade se dá ao longo da folha, de modo que no sólido há uma variação da condutividade dependendo da direção na qual esta é medida (mais alta ao longo das folhas e menor perpendicularmente a estas). Além disso, esses elétrons  $\pi$  podem fazer ligações sem destruir a estrutura lamelar, possibilitando a intercalação de moléculas ou íons, que podem contribuir para o aumento da condutividade elétrica. As duas formas de grafite conhecidas  $\alpha$  (hexagonal) e  $\beta$  (romboédrica), apresentam as mesmas propriedades físicas.<sup>[89,90]</sup>

### 1.4.2 – Diamante

Além do grafite, outro alótropo natural de carbono é o diamante. Esta forma alotrópica apresenta estrutura cúbica e isotrópica, onde cada átomo de carbono faz uso de orbitais híbridos  $sp^3$  para formar 4 ligações covalentes com outros átomos, onde a distância interatômica é de 1,54 Å. Dentre as principais características do diamante estão a sua elevada dureza. Além disso, os diamantes são isolantes elétricos, com *band gap* de 5,5 eV e apresentam alta transparência. Uma representação da célula unitária do diamante está presente na Figura 12.



**Figura 11:** Representação da estrutura lamelar do grafite hexagonal.<sup>[93]</sup>



**Figura 12:** Estrutura cristalina de um cristal de diamante.<sup>[94]</sup>

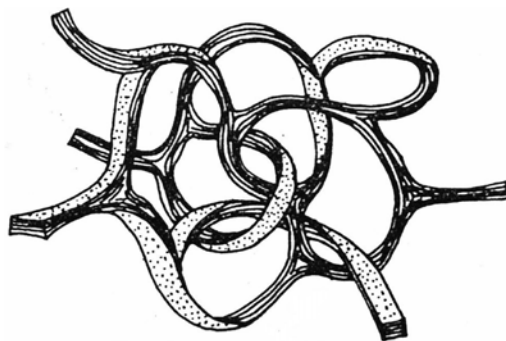
### 1.4.3 – Carbono desordenado

Além do grafite e diamante, o carbono pode ainda apresentar uma família de materiais conhecida genericamente como carbono desordenado. Esta classe de materiais pode incluir compostos com ligações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Dentre as formas de carbono desordenado, as de maior relevância para o presente trabalho são genericamente tratadas por carbono amorfo, carbono vítreo e negro de fumo (*carbon black*).

O carbono amorfo representa uma variedade do carbono altamente desordenado. Sua estrutura é formada por ligações  $sp^2$  predominantemente, podendo apresentar cerca de 10% dos átomos de carbono com ligações  $sp^3$  e algumas  $sp$ . O tipo de ligação representa um parâmetro importante no estudo do carbono amorfo, geralmente representado pela razão  $sp^2/sp^3$ , podendo influenciar em propriedades mecânicas, óticas, elétricas entre outras.

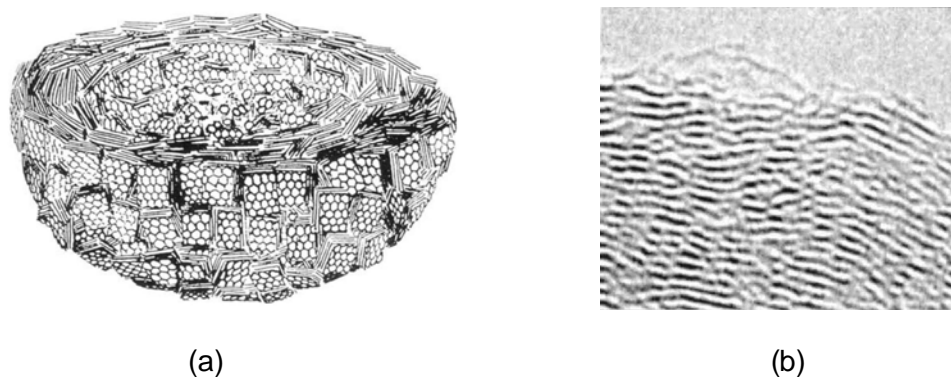
Outra importante forma de carbono desordenado é o carbono vítreo, um material produzido pela degradação lenta e controlada de certos polímeros precursores, à temperaturas da ordem de 900-1000°C. Este tipo de carbono desordenado é um exemplo de carbono não-grafitizável, ou seja, este tipo de carbono não pode ser convertido a grafite cristalino mesmo em temperaturas superiores à 3000°C. Apresenta alta estabilidade térmica e resistência à ataques químicos.

A estrutura do carbono vítreo tem sido motivo de pesquisas desde a década de 60. Os primeiros modelos estruturais propostos assumem que átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  estão presentes na estrutura, onde domínios grafíticos mostram evidências de serem transpassados com domínios tetraédricos. Outro modelo, ilustrado na Figura 13, baseia-se na hipótese que após a carbonização, a orientação molecular do precursor polimérico é mantida, onde fitas de carbono grafíticas apresentam-se curvadas e entrelaçadas. Ao contrário da maioria das formas de carbono não-grafitizáveis, o carbono vítreo é impermeável a gases e é amplamente utilizado como eletrodos na eletroquímica e na construção de cadinhos para altas temperaturas.



**Figura 13:** Modelo estrutural do carbono vítreo.<sup>[92]</sup>

O negro de fumo (*carbon black*) pode ser obtido pela decomposição térmica de hidrocarbonetos em atmosfera inerte. Nada mais é que uma forma de fuligem, um material bastante leve e de baixo custo, motivos pelo qual tem sido produzido em escala industrial. O negro de fumo é, certamente, a forma de carbono mais amplamente utilizada como suporte para catalisadores em células a combustível. Esta forma de carbono consiste de partículas aproximadamente esféricas de grafite, com diâmetro de aproximadamente 50 nm. Estas partículas podem coalescer, formando agregados maiores, de até 250 nm de diâmetro. A estrutura das partículas do negro de fumo é formada de camadas de grafite que formam um agrupamento tridimensional, onde cada cristalito consiste de várias camadas turbostráticas com espaçamento de 0,35 a 0,38 nm, Figura 14. Tanto a morfologia quanto a distribuição de tamanho das partículas do negro de fumo depende da fonte de carbono e também do processo de decomposição térmica. Estes parâmetros devem ser considerados, uma vez que a distribuição de tamanho tem influência direta na área superficial, que certamente é a principal característica desse material em termos de aplicações<sup>[89-92]</sup>.



**Figura 14:** (a) Modelo estrutural do negro de fumo e (b) detalhe de uma imagem de HRTEM de uma partícula individual de negro de fumo.<sup>[89]</sup>

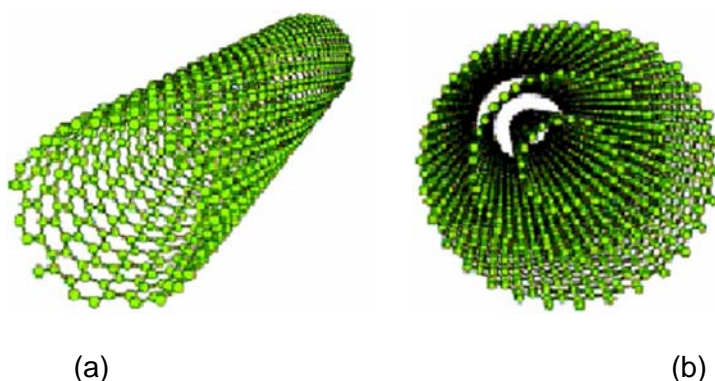
#### 1.4 4 – Nanotubos de carbono (NTC)

Os nanotubos de carbono podem ser vistos como estruturas formadas pelo enrolamento de folhas de grafeno, com diâmetro em escala nanométrica e comprimento que podem variar desde nanômetros até centímetros.<sup>[96]</sup> Estes materiais são constituídos por um ou mais cilindros concêntricos de grafeno, como representado na Figura 15, com cavidade oca, sendo estes considerados materiais unidimensionais.<sup>[96-101]</sup> Suas propriedades físico-químicas inovadoras, entre as quais podemos citar a elevada razão de aspecto, condutividade térmica, comportamento metálico ou semicondutor, leveza, elevada área superficial e alta resistência mecânica, fazem dos NTC um material com elevado potencial de aplicação nas mais diversas áreas. Estes NTC podem ser classificados em duas categorias principais:

i) nanotubos de parede única, conhecidos como *single wall* (SWCNT), Figura 15(a). Estes nanotubos podem apresentar três tipos de quiralidade, dependendo da forma com que a folha de grafeno é enrolada: *armchair*, *zig-zag* e *quiral*. Na estrutura *armchair*, duas ligações C-C localizadas em lados opostos dos hexágonos são perpendiculares ao eixo do tubo. Já na estrutura *zig-zag* estas ligações são paralelas. As demais conformações, nas quais as ligações C-C não se encontram paralelas ou perpendiculares ao eixo do tubo, possuem toda a estrutura quiral. Os diferentes tipos de quiralidade que os NTCs podem assumir, bem como o diâmetro, comprimento e o número de cilindros concêntricos que estes apresentam, influenciam diretamente em suas propriedades;<sup>[97-101]</sup>

ii) nanotubos de paredes múltiplas ou *multi wall* (MWCNT). Estes são constituídos de duas ou mais folhas de grafeno concêntricas, Figura 15(b), distanciadas entre si de 0,34 nm, valor este muito próximo à distância interplanar dos planos (002) do grafite. Estes nanotubos são menos sensíveis aos fatores de quiralidade e comprimento do tubo, uma vez que cada camada pode apresentar quiralidade distinta.<sup>[97-101]</sup>

As propriedades extraordinárias dos NTC são decorrentes das suas dimensões reduzidas, associadas à estrutura eletrônica do grafeno. Estudos teóricos e experimentais mostram que as propriedades elétricas destes materiais são extremamente dependentes de sua estrutura, mais precisamente do diâmetro, número de folhas de grafeno e quiralidade no caso do nanotubos de parede única.<sup>[99-101]</sup>



**Figura 15:** Ilustração das principais estruturas de nanotubos de carbono: (a) nanotubos de camada única e (b) nanotubos de camadas múltiplas.

A ligação química C-C presente na folha de grafeno é provavelmente a ligação mais forte conhecida na natureza, e por essa razão, os NTC são considerados um dos materiais mais duros já sintetizados. Os valores do módulo de Young calculados a partir de dados experimentais são da ordem de terapascal, o que faz dos nanotubos de carbono excelentes candidatos para aplicação como reforço mecânico em outros materiais. Medidas realizadas utilizando-se a sonda de um microscópio de força atômica em nanotubos individuais mostraram que estes podem ser dobrados repetidamente, sofrendo grandes deformações sem causar grandes danos estruturais. Estes resultados sugerem que a estrutura dos NTC é bastante flexível e elástica.

Os NTC apresentam ainda alta estabilidade térmica (resistindo a 2800° C no vácuo), além da elevada condutividade térmica, que pode atingir valores superiores a 3000 W.K<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>,

à temperatura ambiente. Além da utilização como reforço mecânico em uma série de materiais (produtos esportivos, roupas para fins militares, construção civil, indústrias aeroespacial e automotiva, sondas para microscópios de força atômica, etc), os NTCs também podem ser utilizados em lâmpadas incandescentes, diodos, transistores, tubos de raios catódicos, *displays* de emissão de campo, células solares, supercapacitores, eletrodos em baterias de íon  $\text{Li}^+$ , armazenadores de hidrogênio para células a combustível, sensores e biosensores, na indústria biomédica, etc. Entretanto, para que a aplicação comercial dos NTCs continue em ascensão, faz-se necessário obter estes materiais com um controle fino do seu crescimento, comprimento, diâmetro, cristalinidade, entre outras características, associado a condições de síntese mais brandas que contribuam para um custo cada vez mais reduzido.<sup>[102-105]</sup>

Uma série de métodos de síntese de NCs pode ser encontrada na literatura. O método de descarga por arco elétrico é caracterizado pela descarga de corrente elétrica gerada entre dois eletrodos de grafite de alta pureza, sob atmosfera de He, Ar ou  $\text{H}_2$ . A alta corrente gerada faz com que a temperatura entre os eletrodos seja bastante elevada ( $3000\text{-}4000^\circ\text{C}$ ), permitindo a vaporização do ânodo de grafite. Os átomos de carbono são depositados no cátodo e se arranjam na forma de nanotubos. Este método possibilita a obtenção tanto de nanotubos de paredes múltiplas, quanto de parede única. Nesse segundo caso o ânodo de grafite deve ser “dopado” com catalisadores metálicos (Fe, Co, Ni, entre outros) individuais, misturados, ou na forma de óxidos, carbetos, entre outros.<sup>[106]</sup>

Outro método de síntese similar ao descrito acima, é o conhecido como vaporização por laser.<sup>[107]</sup> Nesse caso, um alvo de grafite é vaporizado pela irradiação por um laser sob atmosfera de argônio e altas temperaturas ( $1200^\circ\text{C}$ ). O fluxo de gás arrasta os átomos de carbono sublimados da região de alta temperatura até um coletor de cobre resfriado, fazendo com que estes átomos condensem na forma de NTC. Este método produz MWCNTs com a utilização de grafite puro, e SWCNTs com a adição de catalisadores metálicos no alvo de grafite.

Um terceiro exemplo de métodos de síntese, é o método denominado de decomposição catalítica de hidrocarbonetos.<sup>[108-111]</sup> Este método é reconhecidamente mais interessante, no sentido de sintetizar NTCs em grande quantidade e com custo reduzido, e consiste na pirólise de um precursor de carbono (hidrocarbonetos como metano, benzeno, xileno, tolueno, acetileno, etc.), na presença de um catalisador metálico (geralmente ferro, cobalto ou níquel), em condições adequadas de temperatura (500-1200 °C), atmosfera (argônio ou mistura de argônio/H<sub>2</sub>) e taxa de aquecimento.<sup>[40]</sup>

Recentemente foi desenvolvida no nosso grupo de pesquisa uma rota de síntese de nanotubos de carbono baseada na decomposição catalítica de hidrocarbonetos.<sup>[101,110,111]</sup> Neste trabalho foram obtidos nanotubos de carbono de múltiplas camadas utilizando-se duas metodologias diferentes. Uma delas está baseada no processo CVD,<sup>[110]</sup> onde utilizou-se ferroceno como precursor. A utilização do ferroceno neste processo apresenta algumas vantagens importantes frente a outros precursores, uma vez que este possui na mesma unidade molecular uma fonte de carbono (anéis ciclopentadienila) e o catalisador metálico (Fe). A pirólise (em atmosfera de argônio) de vapores do ferroceno conduziu à formação de uma quantidade razoável de nanotubos de carbono, preenchidos com óxidos de ferro e ferro metálico. A outra rota desenvolvida está baseada na pirólise do *spray* de uma solução de ferroceno em benzeno.<sup>[111]</sup> Neste caso o benzeno corresponde à fonte de carbono, e o ferroceno ao catalisador. De maneira similar à primeira rota desenvolvida, esta segunda alternativa também leva à obtenção de nanotubos de paredes múltiplas preenchidos com espécies contendo Fe. Além disso, essa metodologia possibilita (através de um controle dos parâmetros experimentais) a obtenção de nanotubos de carbono alinhados.



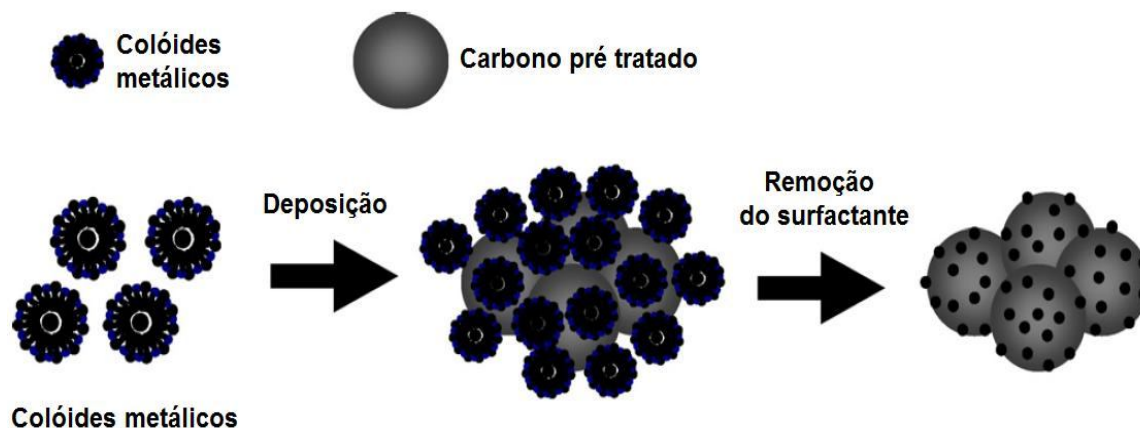
#### 1.4.5 – Catalisadores Pt/C

Os eletrocatalisadores de platina suportada em carbono, Pt/C, representam uma estratégia promissora para produzir catalisadores com elevada eficiência, sendo que a forma alotrópica do carbono usada como suporte também exerce grande influência sobre a atividade do catalisador. Diversos métodos de obtenção desses materiais podem ser facilmente encontrados na literatura, entre os quais podemos citar: a impregnação do precursor metálico seguido da sua redução; processos de troca iônica; precipitação; métodos coloidais; microemulsão, entre outros.<sup>[112-115]</sup>

Das formas estruturais do carbono, a que tem sido mais utilizada como suporte para metais nobres é o negro de fumo, do inglês *carbon black*, devido à sua boa condutividade eletrônica, elevada área superficial e baixo custo.<sup>[116-118]</sup>

Como mencionado anteriormente, o método empregado na obtenção do material compósito Pt/C é de fundamental importância, uma vez que a eficiência deste material está diretamente relacionada com as características estruturais da amostra. Lim e colaboradores<sup>[122]</sup> apresentam um estudo relacionado à síntese de um compósito utilizando o negro de fumo como suporte para as nanopartículas. Nesse trabalho, os autores propuseram um método de obtenção baseado em três etapas, conforme representado na Figura 16: i) síntese do colóide de Pt estabilizados por um surfactante (produzidos através da redução do  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  por  $\text{NaBH}_4$  na presença de uma mistura binária de surfactantes); ii) deposição do colóide estabilizado sobre o material carbonáceo de suporte (negro de fumo previamente tratado com ácido nítrico) e iii) remoção do surfactante, promovida pela lavagem do material final com água aquecida a  $80^\circ\text{C}$  e secagem à temperatura ambiente sob vácuo por 12h. Esta metodologia possibilitou a obtenção de amostra onde as NPs apresentam-se dispersa homogeneamente na superfície do negro de fumo, o que foi comprovado por estudo de DRX e MET. Os materiais obtidos apresentaram excelente performance catalítica frente à oxidação do metanol, superior à outras

obtidas convencionalmente. A alta eficiência observada para estas amostras está diretamente relacionada com a estreita distribuição de tamanho das nanopartículas de platina e a dispersão homogênea sobre o suporte de carbono.



**Figura 16:** Representação esquemática de um método de síntese do material Pt/C.<sup>[116]</sup>

Um bom exemplo da dependência entre eficiência do catalisador Pt/C e morfologia da nanopartícula metálica pode ser visto no trabalho apresentado por Zhao e colaboradores.<sup>[119]</sup> Eles apresentam um trabalho comparativo sobre a eficiência catalítica de nanopartículas de platina ocas, com nanopartículas sólidas. Foi observado por MET que as nanopartículas ocas apresentam as paredes porosas, o que sugere que são formadas por muitas nanopartículas incompletas. Essa característica é muito interessante para esse tipo de material, uma vez que a área superficial da Pt é aumentada e com isso também os sítios catalíticos.

Estudos recentes mostram que o grau de grafitação desempenha papel fundamental na estabilidade do material de suporte. Nesse sentido, os nanotubos de carbono, que além da estrutura grafítica, apresentam propriedades diferenciadas dos outros alótropos de carbono, se tornaram um candidato em potencial para a obtenção de catalisadores mais estáveis e de maior eficiência.<sup>[120-126]</sup> A alta área superficial e sua baixa resistência elétrica fazem dos nanotubos de carbono uma alternativa extremamente promissora par aplicações em células a

combustível. Além disso, existe a possibilidade de que as propriedades extraordinárias dos NTC reforcem a performance dos eletrocatalisadores, apresentando atividade catalítica maior que a apresentada pelo material comercial. Entretanto, os NTC apresentam uma alta estabilidade química e conseqüentemente baixíssima solubilidade na maioria dos solventes, de modo que para a obtenção de nanotubos de carbono suportados com partículas metálicas, se faz necessária a utilização de técnicas que favoreçam a adesão das partículas metálicas sobre a sua superfície. Para isso, uma maneira bastante utilizada é a modificação da superfície dos nanotubos de carbono por meios de funcionalização prévia seguida de adesão das partículas metálicas.<sup>[115-126]</sup>

Certamente, a técnica de funcionalização de NTC mais utilizada consiste de tratamentos a quente com ácidos fortes oxidantes, ou agentes oxidantes como  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Essa metodologia é muito interessante, uma vez que proporciona também a purificação dos nanotubos de carbono, eliminando partículas de catalisador e também outras formas de carbono remanescentes do processo de síntese, além de criar grupamentos carboxílicos na superfície dos nanotubos, sendo que estes representam sítios ativos que permitem reações superficiais.<sup>[126,127]</sup>

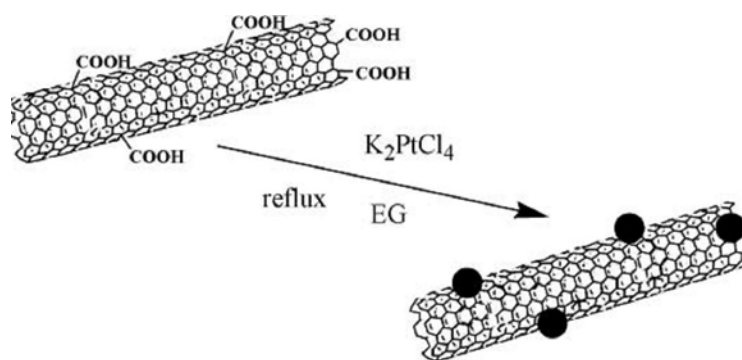
De uma maneira geral, os compósitos entre NTC e NPs podem ser obtidos através de duas maneiras: i) as nanopartículas são diretamente crescidas ou depositadas sobre a superfície dos nanotubos funcionalizados, e ii) as nanopartículas são previamente sintetizadas e funcionalizadas, seguido da sua conexão aos nanotubos, através de ligações covalentes, por exemplo.<sup>[128-131]</sup>

Seguindo essa linha de raciocínio, uma grande variedade de trabalhos tem apresentado diferentes estratégias para obtenção de materiais do tipo NTC/NPs. Num estudo publicado por Lordi e colaboradores,<sup>[128]</sup> nanotubos de parede única foram previamente tratados com ácido nítrico, e em seguida foram refluxados em etilenoglicol (que nesse processo de síntese atua tanto como solvente quanto agente redutor do precursor metálico) na

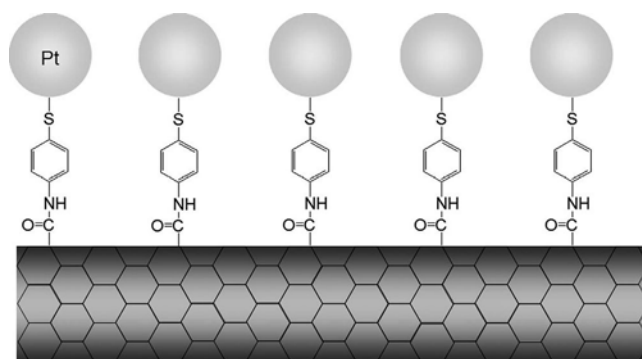
presença de  $K_2PtCl_4$ . Os grupos carboxílicos criados na superfície dos nanotubos serviram como âncoras para a deposição das partículas de Pt, com tamanho médio variando entre 1-2 nm, homogeneamente distribuídas sobre os nanotubos, Figura 17.

Variações sobre este método são bastante recentes, com diferentes maneiras de reduzir o precursor, como por exemplo, redução por reações de troca iônica<sup>[126]</sup>, redução por álcoois pelo método poliol,<sup>[128]</sup> redução por microondas,<sup>[129]</sup> através do  $NaBH_4$ ,<sup>[130]</sup> entre outros.

Outro exemplo de síntese de materiais do tipo CNT/Pt, reportado por Kim e colaboradores,<sup>[132]</sup> diz respeito à obtenção de nanopartículas dispersas através da introdução de tióis sobre as paredes dos nanotubos. Para isso, os nanotubos foram tratados com ácido, e em seguida os grupos carboxílicos formados foram utilizados numa reação de cloração através do refluxo em  $SOCl_2$ . O excesso de cloreto de tionila foi evaporado e os nanotubos tiolados foram obtidos através da reação com  $NH_2C_6H_4SH$  em tolueno. Os compósitos foram então obtidos através da adição dos nanotubos tiolados a uma solução de  $H_2PtCl_6$  em banho de ultra-som. Em seguida o precursor de Pt foi reduzido com  $NaBH_4$ , resultando em estruturas similares às esquematicamente representadas na Figura 18. A atividade catalítica desses materiais frente à reação de oxidação do hidrogênio, bem como de redução do oxigênio, estudada através de experimentos de voltametria cíclica, comprova sua alta eficiência, sendo comparável a amostras do material C/Pt obtido comercialmente.



**Figura 17:** Esquema de deposição de NPs de Pt sobre os NTC oxidados.<sup>[128]</sup>



**Figura 18:** Ilustração das NPs de platina suportadas sobre nanotubos de carbono tiolados.<sup>[132]</sup>

Shaijumon e colaboradores<sup>[133]</sup> apresentam a síntese de nanocompósitos do tipo Pt suportada em nanotubo de carbono de camadas múltiplas, através da redução química de um sal de platina, sobre os nanotubos de carbono previamente tratados, sob refluxo em HNO<sub>3</sub> 70% por um período de 12 horas. A eficiência catalítica dessas amostras foi testada através de curvas de polarização, sendo que a amostra que apresentou maior atividade catalítica foi a que contém 50% de platina, tanto para as amostras do compósito com os nanotubos de carbono bem como da amostra comercial com a mesma quantidade de platina. Os autores demonstraram ainda que a atividade catalítica das amostras dos nanocompósitos Pt-MWCNT apresentam um desempenho superior comparado com a Pt/C comercial, contendo a mesma porcentagem de platina, fato este que foi atribuído à boa acessibilidade dos MWCNT como suporte, além de sugerir a melhor disponibilidade da platina.<sup>[133]</sup>

Frente à discussão apresentada até aqui, fica claro que o uso de materiais a base de carbono como suporte para metais nobres tem crescido rapidamente nos últimos anos, devido principalmente ao desenvolvimento da tecnologia de células a combustível. Entretanto uma questão fundamental para uma futura aplicação tecnológica desses nanocompósitos é justamente o desenvolvimento de metodologias que conduzam à materiais com as suas propriedades reprodutíveis e alta performance. Diante do grande volume de trabalhos já existente, vantagens e desvantagens de cada método podem ser destacadas em todos os casos.

Os métodos descritos na literatura, na sua grande maioria, envolvem um grande número de etapas para a obtenção do material compósito, e é conhecido que a conexão de nanopartículas previamente formadas à superfície do carbono (independente de sua forma alotrópica) representa um procedimento de difícil controle. Normalmente, são necessárias várias reações de modificações químicas de ambos os componentes, e posterior conexão.

A deposição seguida de redução do precursor metálico sobre a superfície do suporte representa uma metodologia mais simples e eficiente na obtenção desses compósitos Pt/C, onde grande quantidade do metal pode ser facilmente imobilizada na superfície dos materiais carbonáceos. Entretanto este método não permite o controle sobre as características das nanopartículas, como seu tamanho, forma, composição e porcentagem de metal depositado.

Existe ainda uma forte tendência à utilização de ligas metálicas utilizando a platina e outro metal menos nobre.<sup>[134-137]</sup> A platina, embora seja o catalisador mais importante para o funcionamento de uma célula a combustível, é muito sensível ao envenenamento com monóxido de carbono, presente no hidrogênio impuro ou proveniente da oxidação incompleta de álcoois (metanol, etanol, isopropanol, entre outros que têm sido testados). Uma alternativa que tem se mostrado bastante eficiente é a utilização de outros metais de transição para a formação de uma liga com a platina, metais estes que apresentem potencial suficiente para a oxidação do CO a CO<sub>2</sub>. O Ru é o metal que apresentou os melhores resultados. Além do Ru, outros metais também tem sido testados, como Co, Ni, Au, Mo, Rh.<sup>[134-137]</sup>

Neste campo de pesquisa, fica evidente que muito trabalho ainda pode ser feito no sentido de aprimorar os métodos sintéticos, tanto das nanopartículas, quanto das formas de carbono usadas como suporte e do próprio material compósito. Um estudo nesse sentido envolve vários aspectos importantes como escolha do método de síntese, técnicas disponíveis para caracterização das amostras, viabilidade da proposta, custos envolvidos, potencial de aplicações em dispositivos, entre outros. Dessa maneira, esse trabalho foi dedicado a um estudo de novas rotas sintéticas de nanopartículas de platina e nanocompósitos formados

entre estas nanopartículas e diferentes materiais carbonáceos, os quais já faziam parte da rotina de trabalho do nosso grupo de pesquisa.

## 2 – Objetivos

### 2.1 – Objetivos gerais

Os objetivos gerais deste trabalho estão centrados no desenvolvimento de novas rotas de preparação de nanopartículas de platina e de nanocompósitos formados entre estas NPs e diferentes formas de carbono, bem como a caracterização destes materiais por diferentes técnicas e o estudo da viabilidade de sua utilização como catalisadores na oxidação de álcoois.

### 2.2 – Objetivos específicos

Especificamente, este trabalho tem os seguintes objetivos:

- 1 - síntese e caracterização de nanopartículas de platina estabilizadas por dodecanotiol, através do método em duas fases;
- 2 - estudo sistemático da influência de variáveis sintéticas sobre o tamanho das nanopartículas de platina;
- 3 - obtenção de materiais compósitos do tipo Pt/C através da pirólise de dispersões das NPs de platina em benzeno em atmosfera inerte;
- 4 - obtenção de materiais do tipo Pt/nanotubos de carbono, através da pirólise de dispersões de NPs de Pt em soluções de benzeno/ferroceno (através da rota de *spray pyrolysis*);
- 5 - obtenção de materiais do tipo Pt/C através da pirólise de uma dispersão homogênea das nanopartículas em poliálcool furfurílico em atmosfera inerte;
- 6 - caracterização física e eletroquímica de todas as amostras Pt/C obtidas, bem como das nanopartículas isoladas, visando sua possível aplicação como eletrocatalisadores em células a combustível.



## 3 - Experimental

### 3.1 – Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentam pureza analítica. Ácido hexacloroplatínico hexahidratado (Riedel-de Haën), borohidreto de sódio (Merck), brometo de tetraoctil amônio (Merck), tolueno (Merck / Carlo Erba), dodecanotiol (Merck), benzeno (Merck), álcool furfurílico (Merck), ácido cítrico (Merck), Etanol (Vetec), Metanol (Vetec), ferroceno (Fluka). Alguns desses reagentes passaram por um tratamento prévio antes da sua utilização: i) ácido hexacloroplatínico e ácido cítrico foram secos, em linha de vácuo, por um período de 6 a 8 horas; ii) ferroceno foi purificado por sublimação. As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água destilada e deionizada.

### 3.2 – Síntese das nanopartículas de platina

#### 3.2.1 – Experimento 1: primeira tentativa de síntese das nanopartículas de platina

A rota sintética escolhida para a síntese das nanopartículas de platina está baseada na rota desenvolvida no nosso grupo de pesquisa para nanopartículas de prata,<sup>[11]</sup> a qual foi inspirada pelo trabalho de Brust,<sup>[35]</sup> em um sistema bifásico.

A primeira tentativa de síntese das nanopartículas de platina foi realizada utilizando-se exatamente a mesma rota descrita para as nanopartículas de prata.<sup>[11]</sup> Em um balão de fundo redondo contendo 3,75 mL de uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ( $1,25 \times 10^{-4}$  mol), foi lentamente adicionado 10 mL de uma solução  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$  em tolueno. A mistura permaneceu sob agitação por 10 minutos. Ainda sob agitação, 51  $\mu\text{L}$  de dodecanotiol foi adicionado ao meio reacional. Em seguida, adicionou-se rapidamente 3,5 mL de uma solução

aquosa  $0,4 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaBH}_4$ , com o auxílio de uma seringa. Esta mistura foi deixada sob agitação por um período de 3 horas, onde não observamos a redução do precursor metálico.

### **3.2.2 – Experimento 2: síntese dos complexos formados entre $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e dodecanotiol**

Na tentativa de identificar a espécie formada, entre o  $[\text{PtCl}_6]$  e o dodecanotiol em tolueno, a mesma síntese do experimento 1 foi repetida, entretanto sem a adição do agente redutor. A um balão de fundo redondo contendo 3,75 mL de uma solução do  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ), foi adicionado lentamente o 10 mL de uma solução  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$  em tolueno. Depois de realizada a transferência dos íons metálicos para a fase orgânica, foi adicionado o dodecanotiol em duas proporções molares Pt:tiol diferentes, que foram de 1:2 (a mesma utilizada na síntese das NPs de prata) e 1:4. As amostras resultantes deste experimento serão denominadas de **Pt/DT-1/2** e **Pt/DT-1/4**, respectivamente. Depois da adição do tiol o sistema permaneceu sob agitação por três horas. A fase orgânica foi isolada para posterior caracterização.

### **3.2.3 – Experimento 3: segunda tentativa de síntese das nanopartículas de platina**

Como não foi observada a redução do íon metálico com a adição do agente redutor, ( $\text{NaBH}_4$ ), no procedimento descrito no experimento 1, foi feita uma alteração na ordem de adição dos reagentes, de modo que o agente redutor foi adicionado antes do dodecanotiol. As concentrações dos reagentes e relações molares foram mantidas as mesmas do experimento 1, e a metodologia detalhada utilizada na síntese das nanopartículas de platina estão descritas a seguir.

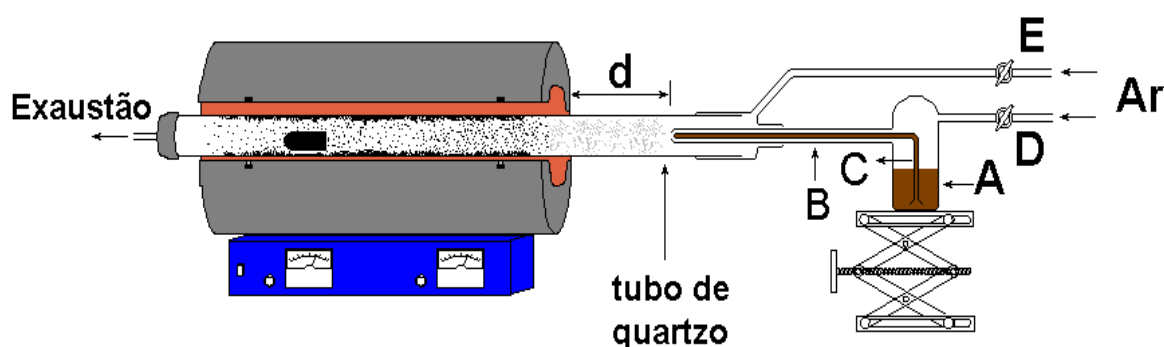
Em um balão de fundo redondo contendo 3,75 mL de uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ( $1,25 \times 10^{-4}$  mol), foi lentamente adicionado 10 mL de uma solução  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$  em tolueno ( $5,00 \times 10^{-4}$  mol). A mistura permaneceu sob agitação por 10 minutos. Ainda sob agitação, adicionou-se rapidamente 3,5 mL de uma solução aquosa  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaBH}_4$  ( $4,5 \times 10^{-3}$  mol) com o auxílio de uma seringa. Decorridos tempos específicos e bem controlados após a adição do agente redutor (30, 60, 90, 180 ou 300 segundos), foram adicionados 51  $\mu\text{L}$  ( $2,50 \times 10^{-4}$  mol) de dodecanotiol ao meio. Após a adição do tiol, o sistema permanece sob agitação magnética por 3h. A seguir adicionou-se 40,0 mL de etanol e levou-se a mistura à temperatura de  $-18^\circ\text{C}$  por 1 h. O precipitado marrom escuro foi então separado por centrifugação, lavado várias vezes com etanol e redisperso em tolueno.

### 3.3 - Síntese de materiais Pt/C através do método de pirólise de *spray*.

Para esta síntese, adaptou-se o sistema desenvolvido no grupo,<sup>[111]</sup> utilizado com sucesso na obtenção de NTC a partir de uma solução de ferroceno em benzeno. Esta metodologia consiste da pirólise do *spray* de uma solução, utilizando um forno tubular, conforme representação esquematizada na Figura 19.

As NPs de platina, obtidas conforme descrito no item anterior, foram dispersas em 20 mL de benzeno. Esta dispersão foi transferida para um frasco gerador de aerossol (Figura 19-**A**), o qual consiste de um reservatório para a solução e dois tubos concêntricos (**B** e **C**), sendo que o interno (**C**) fica em contato direto com a solução. Este frasco foi conectado ao tubo de quartzo adaptado no interior do forno tubular, contendo um substrato de quartzo tubular posicionado no segundo estágio do forno. Todo o sistema foi deixado sob fluxo de argônio (**E**) durante 15 minutos. Decorrido este período de tempo, o forno foi aquecido até a temperatura desejada, com taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Quando o forno atingiu a temperatura determinada, a passagem de argônio para o frasco gerador de aerossol (**D**) foi aberta, e o

fluxo aumentado para que aumentasse a pressão, fazendo com que a dispersão subisse pelo tubo **C** e gerasse um aerossol, que foi arrastado pelo fluxo de argônio até o interior do forno, por um período de 30 minutos. Após este tempo, a passagem de argônio pelo frasco gerador de aerossol foi fechada e o sistema permaneceu sob fluxo de argônio constante até que o forno fosse resfriado à temperatura ambiente. Este procedimento teve variações em alguns parâmetros de síntese, como “concentração” da dispersão das NPs de platina, e presença (ou não) de ferroceno na solução, conforme apresentados na Tabela 1.



**Figura 19:** Representação esquemática do sistema de *spray pirólisis*.<sup>[111]</sup>

**Tabela 1:** Condições experimentais empregadas na síntese das amostras Pt/C, obtidas a partir da pirólise de dispersões das NP de platina em soluções de ferroceno em benzeno.

Amostra	*m <sub>Pt</sub> / mg	**[Fc] / %	T <sub>pirólise</sub> / °C
NTC	0	2	900
C/Pt-1	3,5	0	900
C/Pt-2	7,2	0	900
C/PtFe-1	3,5	2	900
C/PtFe-2	7,2	2	900
C/PtFe-3	7,2	2	900
C/PtFe-4	7,2	2	700

\* m<sub>Pt</sub> = massa de NPs

\*\*[Fc] = concentração de ferroceno

### **3.4 – Síntese de materiais Pt/C através da pirólise de dispersões de NPs de platina em poliálcool furfurílico (PAF).**

Em um balão volumétrico foram adicionados 2,0 mL de álcool furfurílico e 90 mg de ácido cítrico. O balão foi agitado até completa dissolução do ácido cítrico. Em seguida foram adicionadas diferentes quantidades de NPs de platina recém-sintetizadas. O sistema foi submetido a banho de ultra-som por 5 minutos, obtendo-se assim uma dispersão homogênea das nanopartículas no álcool furfurílico. A seguir o sistema foi aquecido, em banho de glicerina a 70°C, onde permaneceu por 72 horas, levando à formação de amostras Pt-NP/poliálcool furfurílico (Pt/PAF). Decorrido este período de tempo, o sólido marrom obtido foi retirado do balão, macerado e lavado várias vezes com água destilada. Este material, depois de seco, foi pirolisado, utilizando-se o forno tubular, em atmosfera inerte por 1 hora a 700°C, levando à formação de um material de cor preta, tipo Pt/C.

Uma amostra (Pt/PFA-3) foi preparada com procedimento exatamente igual ao relatado anteriormente, mas partindo-se de  $1,25 \times 10^{-4}$  mol de ácido platínico no lugar das nanopartículas de Pt.

### **3.5 – Construção dos eletrodos de camada fina porosa e medidas eletroquímicas.**

Para a confecção do eletrodo de trabalho, uma dispersão da amostra a ser analisada foi depositada sobre a superfície de um eletrodo de disco de carbono vítreo, de 3 mm de diâmetro. O contato elétrico foi estabelecido através de um fio de cobre previamente polido. As dispersões foram preparadas adicionando-se 1 mg das amostras em uma mistura 1:1 (v/v) de água e isopropanol (total de 238  $\mu$ L) contendo 12  $\mu$ L uma solução de Nafion<sup>®</sup> 0,5%. O sistema foi deixado em banho de ultra-som por 20 minutos, e em seguida, 6  $\mu$ L das dispersões foram transferidas com o auxílio de uma micropipeta para a superfície do eletrodo.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho preparado como descrito anteriormente, o eletrodo de referencia (Ag/AgCl) e um fio de platina como contra-eletrodo. Como eletrólito de suporte, foi utilizado uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , a qual foi adicionado 1,26 mL de metanol ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

### **3.6 – Técnicas de caracterização**

**3.6.1 - Espectroscopia Infravermelho:** Os espectros FTIR foram obtidos em um aparelho Biorad FTS 3500GX, no intervalo de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , em modo transmissão com 32 acumulações por espectro. Os espectros das NPs em solução em tolueno foram obtidos gotejando-se a solução das NPs sobre pastilhas de KBr previamente preparadas.

**3.6.2 - Difratometria de raios X:** Os difratogramas de raios X, em modo varredura, foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando com voltagem de 40 KV e corrente de 40 mA. As amostras em solução foram depositadas sobre o porta amostras, com posterior evaporação do solvente, obtendo-se a formação de um filme adequado para a realização das medidas.

**3.6.3 - Espectroscopia Raman:** Os espectros Raman foram obtidos em um Espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio ótico com resolução espacial de  $1 \mu\text{m}$ , usando laser de 632,8 nm com potência de 0,2 mW. Os espectros foram obtidos com 10 acumulações de 10 segundos por espectro.

**3.6.4 - Microscopia eletrônica de transmissão:** As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo baixa resolução foram realizadas no equipamento JEOL JEM 1200, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Já as imagens obtidas em

modo de alta resolução foram obtidas em um equipamento JEOL JEM 3010, com voltagem de 300 kV, no LNLS de Campinas. As amostras foram preparadas adicionando-se, com auxílio de uma micropipeta, uma gota dos materiais dispersos em solventes adequados, sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono.

**3.6.5 - Espalhamento dinâmico de luz:** Medidas de DLS foram realizadas em um equipamento Nanotrak NAS 35, com feixe de detecção nominal de partículas com tamanho variando entre 0,8 a 6500 nm, utilizando-se 300  $\mu$ L da dispersão das NPs em tolueno (índice de refração: 1,4961). As medidas foram obtidas da média de três varreduras de 30 segundos cada.

**3.6.6 - Espectroscopia de absorção de raios X:** Os experimentos de absorção de raios X nas regiões de XANES e EXAFS foram realizados na linha de XAFS-1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), que opera na faixa que corresponde aos raios X duros. Em todos os experimentos, os dados foram coletados utilizando-se a face (220) de um cristal de silício como monocromador. Com um sistema de detecção composto por três câmaras de ionização (preenchidas com ar – 715 torr), os espectros foram coletados na borda  $L_3$  da platina (11564 eV) em modo transmissão, e calibrados com uma folha de Pt metálica. O preparo das amostras para a aquisição dos espectros foi realizado através da filtração de uma dispersão das nanopartículas em tolueno por uma membrana de 0,22  $\mu$ m de porosidade, de modo que as NPs ficassem depositadas na superfície da membrana, de maneira controlada de modo a garantir a maior homogeneidade possível das amostras. O tratamento dos dados foi realizado utilizando-se os programas Athena, Artemis e WinXas.

**3.6.7 - Métodos eletroquímicos:** As medidas de voltametria foram obtidas em um potenciostato AUTOLAB Eco Chemie, conectado a um microcomputador controlado pelo programa GPES.

**3.6.8 - Espectroscopia UV-Vis:** Os espectros UV-Vis foram coletados em um equipamento Shimadzu UV-2450, na faixa espectral de 190 a 1100 nm, utilizando-se soluções diluídas das amostras.

**3.6.9 - XPS:** Os espectros de XPS foram obtidos no equipamento VG Microtech Multilab ESCA 3000, operando com filamento de  $MgK\alpha$  (1253,6 eV) e  $AlK\alpha$  (1486,6 eV), corrente 20 mA e voltagem 15 kV.



## 4 – Resultados e Discussão

### 4.1 – Nanopartículas de Platina: síntese e caracterização

Este trabalho teve como ponto de partida a rota de síntese de NPs de prata, desenvolvida no nosso grupo de pesquisa, onde foi possível um rigoroso controle das características do material através de ajustes nas condições de síntese. Levando-se em conta o sucesso desta rota, e a ausência de relatos na literatura sobre a síntese de NPs de platina através do sistema bifásico (conforme previamente descrito na Introdução deste trabalho) optou-se por utilizar a mesma sistemática na tentativa de preparar NPs de platina passivadas por dodecanotiol. Neste sentido, a primeira síntese desta etapa foi realizada seguindo exatamente a rota descrita para as NPs de prata. As ordens de adição dos reagentes, bem como as relações estequiométricas utilizadas, foram mantidas as mesmas.

A uma solução aquosa do precursor metálico  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , foi adicionada uma solução de  $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$  em tolueno, responsável por fazer a transferência dos íons hexacloroplatinato  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  da fase aquosa para a fase orgânica. Com a adição do agente redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) ao meio contendo o precursor metálico, esperava-se a redução dos íons hexacloroplatinato na presença do alcanotiol, acompanhado por uma mudança na coloração do sistema. Entretanto, nenhuma alteração foi observada após a introdução do borohidreto. Uma explicação possível para este fato é a formação de um complexo solúvel e estável entre o precursor de platina e o dodecanotiol (através de um processo de troca de ligantes, por exemplo), complexo este que não seria susceptível à redução por  $\text{NaBH}_4$ .

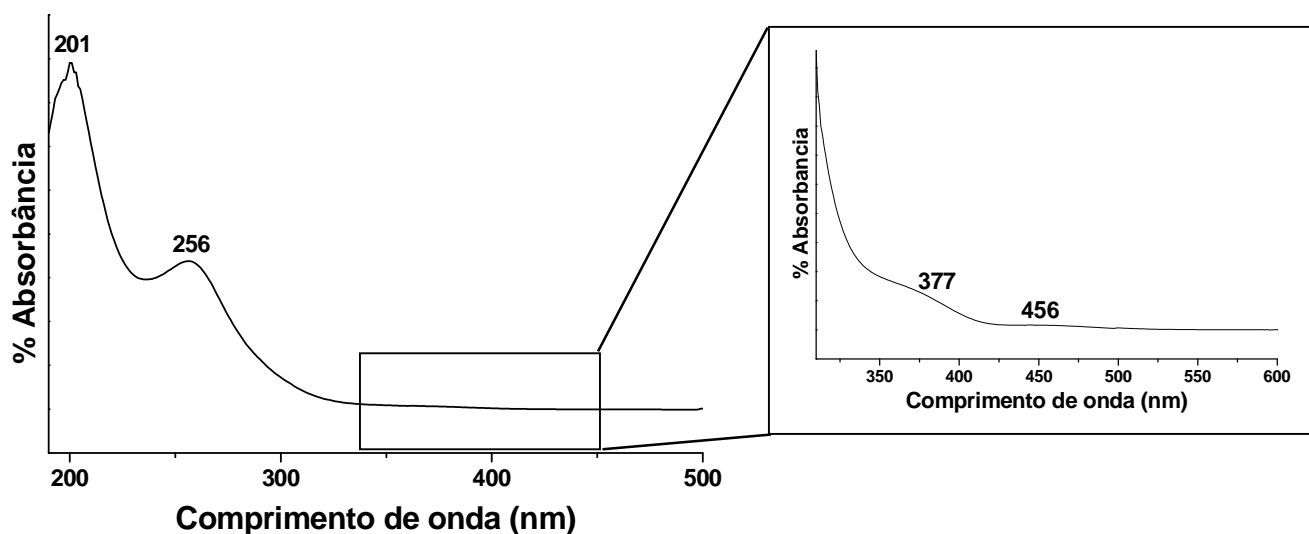
Na tentativa de se compreender este resultado, o mesmo procedimento experimental foi repetido, entretanto, sem a adição do agente redutor ao meio reacional. A idéia consiste na tentativa de identificar o possível produto formado entre os íons  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  em tolueno e o dodecanotiol. Depois da transferência dos íons  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  para a fase orgânica, foi adicionado o

dodecanotiol em duas proporções molares Pt/tiol diferentes: 1/2 (a mesma utilizada nas sínteses das NPs) e 1/4. As amostras resultantes serão denominadas de **Pt/DT-1/2** e **Pt/DT-1/4** respectivamente. O mesmo procedimento foi repetido sem a adição do dodecanotiol, para comparação. As soluções obtidas apresentaram cores intensas, sendo que a tonalidade da cor laranja variou levemente para as amostras obtidas com a adição de diferentes quantidades do tiol. Uma vez que a transferência dos íons  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  para a fase orgânica só ocorre na presença de um agente de transferência de fase,  $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ , as soluções obtidas também contêm essa espécie em excesso. Os espectros de infravermelho obtidos dessas soluções são fortemente dominados pelas bandas referentes aos modos vibracionais do brometo de tetraoctilamônio, dificultando a observação de bandas relacionadas à unidade contendo Pt.

É bem conhecido na literatura<sup>[138-141]</sup> que soluções aquosas de ácido hexacloroplatínico correspondem, na verdade, a uma mistura em equilíbrio de uma grande variedade de complexos metálicos, onde reações de substituição de ligantes ( $\text{Cl}^-$  por  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}^-$ ) ocorrem em várias extensões. As composições exatas destas soluções dependem de uma série de fatores, principalmente o pH, a concentração da solução e a presença de íons adicionais. Essas soluções de ácido hexacloroplatínico sofrem uma série de reações de hidrólise,<sup>[138,139]</sup> onde grupos hidroxila ou moléculas de água podem substituir os ligantes cloreto. A troca de um  $\text{Cl}^-$  por uma molécula de água causa um aumento na carga do complexo. Já a substituição por um íon hidroxila não altera a carga do complexo, mas leva a uma diminuição no pH da solução. É importante ressaltar que a estrutura octaédrica nos complexos de Pt(IV) é estável em todas as condições das soluções.<sup>[139,141]</sup>

O espectro UV-Vis da solução aquosa do ácido hexacloroplatínico utilizada neste trabalho está ilustrado na Figura 20. Nota-se a presença de duas bandas intensas de transferência de carga do tipo ligante  $\rightarrow$  metal, centradas em 201 nm e em 256 nm. Estas são bandas permitidas por Laporte e correspondem a transições eletrônicas do estado fundamental  $^1\text{A}_{1g}$  para o estado  $^1\text{T}_{1u}$ . A banda em 256 envolve a transição de um orbital com

caráter  $\pi$  do cloreto, e a banda em 201 é referente a uma transição envolvendo orbitais com caráter  $\sigma$  do cloreto. Duas outras bandas, porém de menor intensidade, também são observadas no espectro do ácido hexacloroplatínico em solução aquosa. Estas bandas, encontradas em 377 e 456 nm, se referem a transições do tipo d-d. A banda em 377 nm é uma transição permitida por spin referente à transição  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  e a banda em 456 nm, proibida por spin, referente à transição  $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$ .<sup>[138,142]</sup> Podemos ver claramente na Figura 20 que espectro não apresenta nenhum indício da transição Pt-O, que apareceria em 210 nm, o que indica que não está ocorrendo hidrólise do  $[PtCl_6]^{2-}$ . Tanto a concentração da solução quanto o pH tem influência no grau de hidrólise das ligações Pt-Cl. Segundo dados da literatura,<sup>[141]</sup> nas condições de concentração ( $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e pH (1.85) usadas nesse trabalho não é esperado a ocorrência de hidrólise, ou no máximo uma ligação Pt-Cl hidrolisada.



**Figura 20:** Espectros UV-Vis do  $H_2PtCl_6$  em solução aquosa. No detalhe, uma ampliação da região onde aparecem as bandas relacionadas a transições d-d.

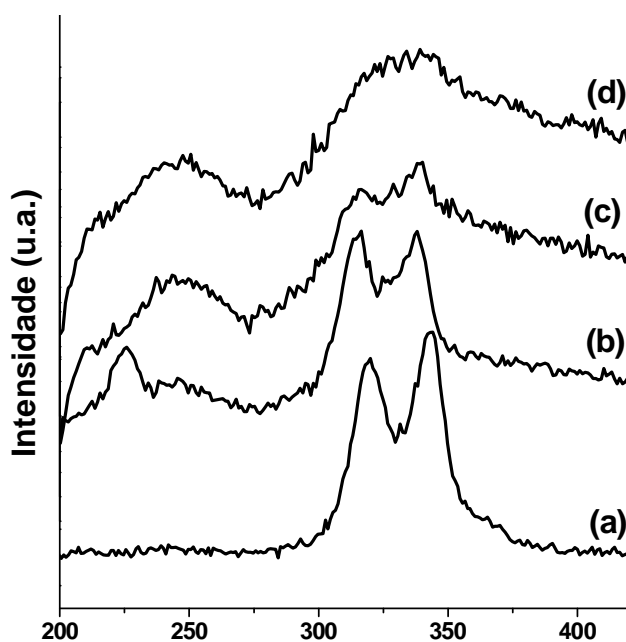
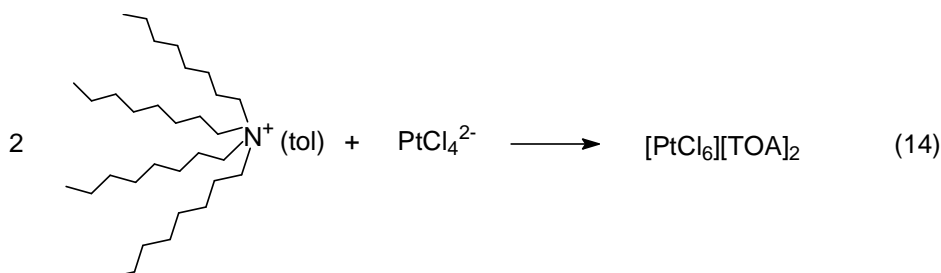
Espectros de absorção dos íons  $[PtCl_6]^{2-}$  em tolueno, bem como das espécies obtidas após a adição do dodecanotiol também foram coletados. Entretanto, a despeito das várias

condições experimentais testadas, não foi possível identificar transições que pudessem levar a informações relevantes para a identificação da espécie formada com o dodecanotiol.

Os espectros foram coletados a partir das soluções dos complexos sem tratamento prévio. O esperado seria o surgimento de bandas relativas a uma possível troca de ligantes (banda Pt-S, Pt-Br, Pt-O), juntamente com a diminuição de intensidade da banda referente a ligação Pt-Cl. Outra possível mudança no espectro que poderia fornecer informações importantes seria uma alteração nas bandas de transferência de carga, no caso de mudança na estrutura octaédrica da platina. Entretanto em todas as medidas realizadas observamos somente um sinal intenso na região compreendida entre 200 e 300 nm, atribuído à transições do tolueno.

A Figura 21 apresenta os espectros Raman dessas amostras. O espectro da solução de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Figura 21a) apresenta os modos vibracionais característicos das ligações Pt-Cl de unidades  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , em 319 e 343  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[139]</sup> Nenhum modo de vibração relacionado a Pt-O foi detectado. Após a transferência para a fase orgânica, o espectro se mantém praticamente inalterado (Figura 21b), apresentando somente um alargamento nas bandas, e um pequeno deslocamento para menores números de onda, confirmando a manutenção do octaedro  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  na solução orgânica embora a ocorrência de ligações Pt-Br, em alguma extensão, não pode ser descartada. O alargamento da banda de vibração e o pequeno deslocamento seriam compatíveis com esta ocorrência. No espectro da solução de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  em tolueno, observamos ainda uma banda de menor intensidade em aproximadamente 220  $\text{cm}^{-1}$ , que não foi atribuída mas que pode estar relacionada a uma pequena variação na simetria do sistema. A transferência do hexacloroplatinato da solução aquosa para a orgânica se dá através da formação de um complexo entre os íons hexacloroplatinato e o tetraoctilamônio (TOA) ( $[\text{PtCl}_6][\text{TOA}]_2$ ), equação 16, que é a espécie que permanece solubilizada na fase orgânica, consequentemente, é responsável pelas pequenas alterações observadas no espectro Raman dessa solução.

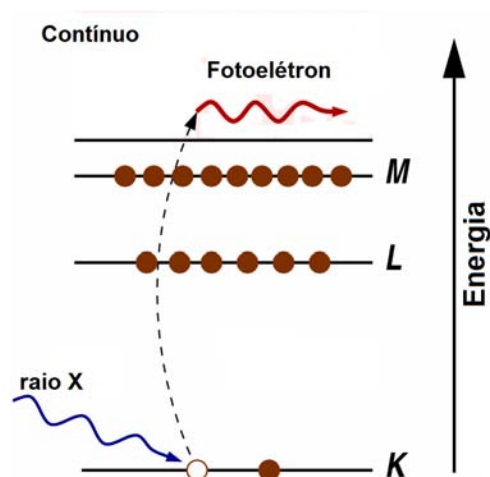
Nos espectros das amostras obtidas após a adição do tiol, nota-se uma significativa modificação. Na proporção Pt/tiol 1/2, o espectro apresenta uma notável diminuição na intensidade das bandas, bem como uma inversão nas intensidades relativas das mesmas (Figura 21c). No espectro da amostra com proporção 1/4, as bandas de vibração Pt-Cl praticamente desaparecem (Figura 21d). Estes resultados constituem o primeiro indício da ocorrência de uma troca de ligantes entre o  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  e o dodecanotiol, em meio orgânico.



**Figura 21:** Espectros Raman: (a) solução aquosa do ácido platinico; (b) solução de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  depois de transferido para fase orgânica; (c) solução de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  em fase orgânica depois da adição do tiol na proporção Pt/tiol 1/2 e (d) solução de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  em fase orgânica depois da adição do tiol na proporção Pt/tiol 1/4.

As amostras foram também caracterizadas por espectroscopia de absorção de raios X (XAS), e os resultados serão apresentados a seguir. Para melhor compreender a interpretação dos resultados, é importante que se façam algumas considerações a respeito dessa técnica, uma vez que permitiram a obtenção de valiosas informações a respeito do sistema estudado. As técnicas de XAS (*X-ray absorption spectroscopy*) têm sido empregadas na caracterização de materiais por fornecer informações como o número de oxidação, número de coordenação e número de átomos vizinhos a um átomo absorvedor. A espectroscopia de absorção de raios X representa uma das ferramentas mais eficazes na identificação da estrutura atômica local da matéria. Um dos aspectos fundamentais dessa técnica é que, ao contrario da difração de raios X, não requer amostras com ordem estrutural à longa distância, o que permite a análise de materiais amorfos, líquidos, sólidos policristalinos e gases moleculares.

O fenômeno fundamental da técnica consiste da excitação de elétrons localizados em níveis 1s ou 2p para um estado contínuo, através da absorção de raios X, como representado na Figura 22. Esta absorção ocorre em um valor bem definido de energia, que corresponde ao valor da energia de ligação do elétron, situado em um nível de energia próximo ao núcleo. É importante ressaltar que o elétron dos níveis internos envolvidos neste processo é excitado para um estado eletrônico vazio de mais alta energia.<sup>[143-149]</sup>

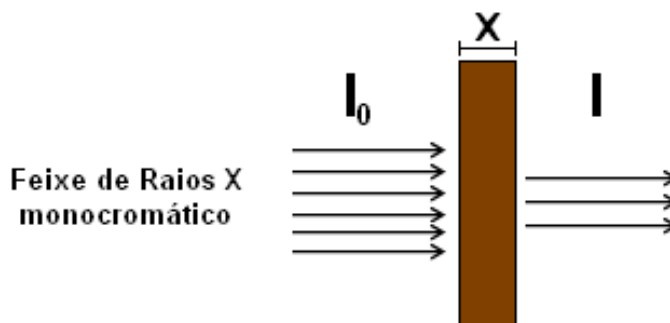


**Figura 22:** Representação da excitação do elétron de um nível interno (camada K) pela incidência de um fóton de raio X de alta energia.<sup>[143]</sup>

A interação do elétron ejetado com os átomos vizinhos produz as oscilações que são características de um espectro de XAS, as quais trazem informações a respeito da distância entre o átomo absorvedor e seus vizinhos, bem como número de coordenação e estado de oxidação do átomo absorvedor. Selecionando a faixa de energia apropriada do raio X incidente, é possível obter todas essas informações para todos os elementos presentes em uma amostra.

Uma vez que os elétrons excitados pertencem a níveis 1s e 2p, os valores de energia correspondente à energia de ligação desses elétrons são geralmente muito elevados (na ordem de milhares de eV). Por esse motivo, os experimentos de absorção de raios X são realizados utilizando-se radiação síncrotron.<sup>[143-145,149]</sup> A luz síncrotron é produzida quando elétrons acelerados são defletidos por campos magnéticos. Esses percorrem uma órbita circular sob ultra-alto vácuo. As principais características da radiação síncrotron são a alta intensidade, amplo espectro de energia e polarização da luz emitida.<sup>[143-145,149]</sup>

Em um experimento de absorção de raios X, o que se determina é o coeficiente de absorção dos raios X,  $\mu(E)$ , em função da energia da radiação incidente  $E$  ( $E = h\nu$ ). Quando o feixe de fótons de raios X atravessa um material, a intensidade do raio incidente ( $I_0$ ) diminui, Figura 23. Essa diminuição é determinada pelas características de absorção do material que está sendo irradiado.<sup>[143]</sup>



**Figura 23:** Representação esquemática do experimento de absorção de raios x em modo transmissão.<sup>[143]</sup>

Para uma trajetória  $dx$  da radiação através do material, o decréscimo na intensidade da radiação  $dI$ , é dado pela equação 15:

$$dI = -\mu(E)I dx \quad (15)$$

onde o coeficiente de absorção  $\mu(E)$  é uma função da energia do fóton. Integrando-se a equação 15 em função da espessura  $x$ , temos a equação da lei de Beer-Lambert:

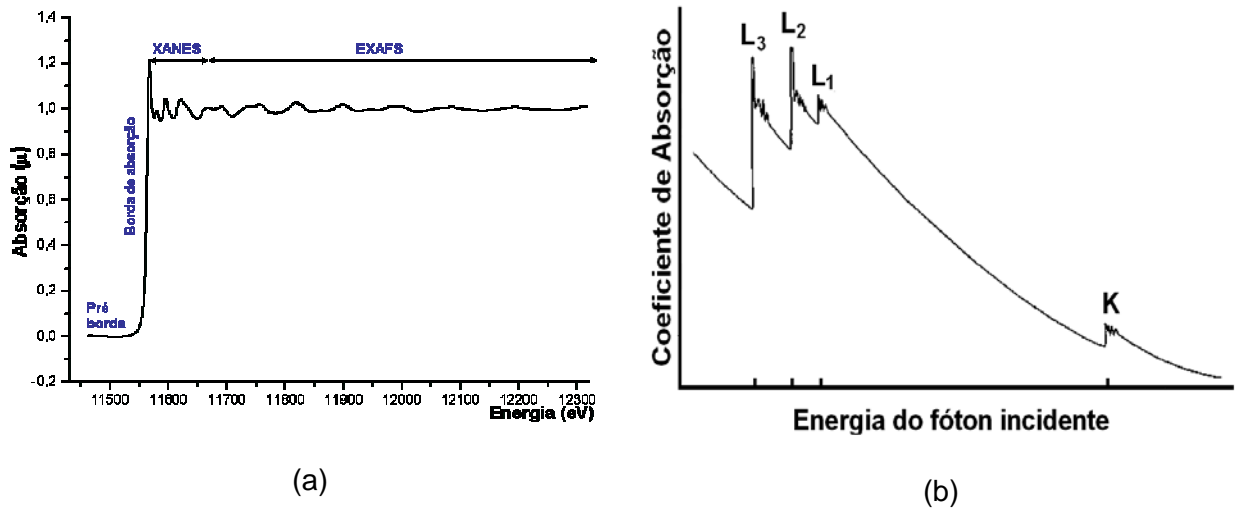
$$I = I_0 \exp[-\mu(E)x] \quad (16)$$

onde  $I$  é a intensidade do feixe transmitido e  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente.<sup>[146-149]</sup>

Como discutido anteriormente, o princípio básico de um experimento de absorção de raios X consiste na excitação dos elétrons localizados nos níveis s e p internos, do átomo absorvedor, pela absorção de um fóton de raio X. Quando o coeficiente de absorção é plotado em função da energia, observa-se três características gerais, Figura 24b: i) um decréscimo total na absorção dos raios X com o aumento da energia; ii) um aumento acentuado em certas energias específicas chamada de **borda de absorção** e iii) acima da borda de absorção surge uma estrutura oscilatória que modula a absorção. Cada borda de absorção é relacionada a um átomo específico e, mais especificamente, a uma transição de um elétron de um nível atômico interno para um nível desocupado (contínuo de energia). A nomenclatura utilizada para a absorção dos raios X reflete seu orbital de origem. Os subníveis de energias ocupados ou não por elétrons são designados pelos números quânticos principal ( $n$ ), azimutal ( $l$ ) e pelo momento angular total ( $j = l + s$ ) que depende do spin do elétron ( $s = -1/2$  ou  $+1/2$ ). Assim, para se distinguir entre bordas de absorção devidas à elétrons ligados à primeira camada eletrônica ( $n=1$ ) daquelas devidas ao elétron pertencente à segunda camada ( $n=2$ ), eles recebem as denominações especial de borda K ( $n=1$ ) e borda L ( $n=2$ ) respectivamente, Figura



24(b). A camada K contém somente um subnível 1s ( $n=1, l=0$ ). Já a camada L pode conter os subníveis 2s ( $n=2, l=0$ ),  $2p_{1/2}$  ( $n=2, l=1, s=-1/2, j=1/2$ ) e  $2p_{3/2}$  ( $n=2, l=1, s=1/2, j=3/2$ ) que correspondem as subcamadas  $L_I$ ,  $L_{II}$  e  $L_{III}$  respectivamente. Estas duas são as mais amplamente estudadas em experimentos de absorção de raios X.<sup>[146-149]</sup>



**Figura 24:** (a) Espectro de absorção de raios X na borda  $L_{III}$  da platina; (b) gráfico representativo do coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente, mostrando quatro bordas de absorção: K,  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$ .

Os raios X de energia maior que a energia de ligação do elétron também são absorvidos, sendo que estes podem resultar em um fotoelétron com uma determinada energia cinética. Na borda de absorção ( $E_{borda}$ ), a energia cinética do elétron ( $E_k$ ) é definida como sendo igual a zero, referido frequentemente como ponto zero de energia ou potencial interno. Para qualquer valor de energia maior que a energia de ligação, esse excesso é carregado pelo fotoelétron e a energia cinética deste é dada por:

$$E_k = h\nu - E_{ligação} \quad (17)$$

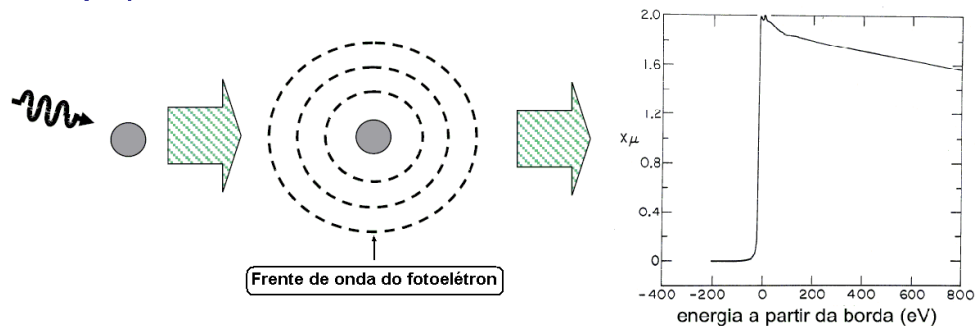
Se a energia cinética do elétron é grande comparada com a energia de interação com os átomos vizinhos, o fotoelétron é liberado do átomo absorvedor e excitado para a banda de condução. Uma vez que esta energia de transição está na ordem de 3 eV, a energia do raio X precisa ser pelo menos 15 eV acima da borda de absorção para que o elétron seja completamente livre. Por essa razão, os espectros de XAS são divididos em duas regiões. A primeira consiste da região a partir da borda de absorção até aproximadamente 50 eV acima, e é denominada de região de XANES (*X-ray absorption near edge structure*). A segunda região vai de 50 eV até aproximadamente 1000 eV acima da borda de absorção, e é chamada de EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*).

Para um átomo isolado (por exemplo, um gás monoatômico), o espectro de XAS apresenta um decaimento contínuo a partir da borda de absorção, Figura 25(a). Quando consideramos sistemas condensados (estado sólido ou líquido), o decaimento observado após a borda de absorção é modulado por uma estrutura fina de oscilações associadas à presença de átomos vizinhos, Figura 25(b). Estas oscilações são explicadas como sendo resultantes da interferência entre a função de onda do fotoelétron e o retroespalhamento dessa função de onda pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor.

Espectros de XAS na região de XANES são extremamente atrativos, uma vez que fornecem a estrutura química local até mesmo em sistemas complexos e/ou desordenados. No espectro estão presentes picos secundário e ombros que modificam a aparência da borda de absorção e até 50 eV acima dessa energia. As informações obtidas através do espectro na região de XANES são referentes ao estado de oxidação e densidade de estados desocupados do átomo absorvedor. Além disso, serve como “impressão digital” para identificar parâmetros estruturais de uma determinada espécie.<sup>[146-149]</sup>

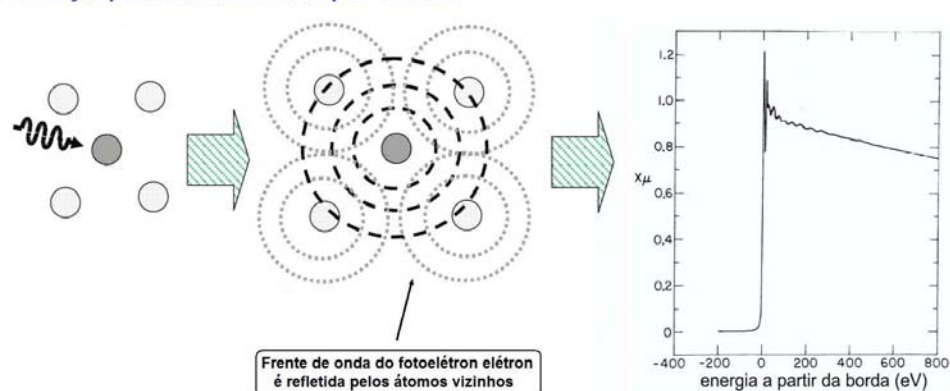
A energia onde aparece a borda de absorção depende do potencial de ionização ( $E_0$ ) do átomo absorvedor, e conseqüentemente  $E_0$  será maior quanto maior for seu estado de oxidação.<sup>[147]</sup>

### Absorção por um átomo isolado



(a)

### Absorção por um átomo cercado por "vizinhos"



(b)

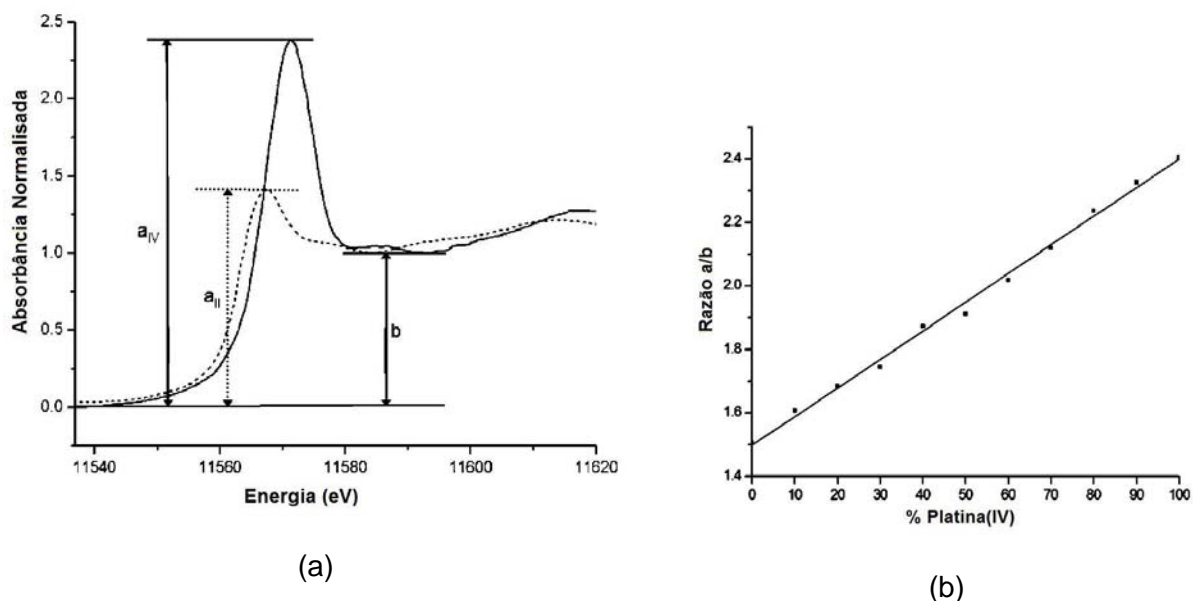
**Figura 25:** Representação esquemática do espectro de XAS para um sistema gasoso (a) e para o mesmo sistema em estado condensado (b).

O espectro de XANES na borda  $L_3$  da Pt apresenta uma forte absorção em torno de 11564 eV, que corresponde a uma transição permitida por dipolo, do estado  $2p_{3/2}$  para um estado atômico  $5d$  desocupado, logo acima do nível de Fermi,<sup>[150-154]</sup> como pode ser observado na Figura 26(a). O máximo de absorção observado logo após a borda é comumente chamado de “linha branca”. Sabe-se que a intensidade da linha branca é sensível à densidade eletrônica sobre o átomo absorvedor, ou seja, diferentes estados de oxidação de um átomo serão determinados pelo excesso de carga positiva causada pela remoção de

elétrons mais externos, sendo este fato independente de sua esfera de coordenação. De um modo geral, quanto menor a intensidade da linha branca, maior a densidade eletrônica sobre o absorvedor, e conseqüentemente menor seu número de oxidação. Recentemente, Hall e colaboradores<sup>[155]</sup> e Yoshida e colaboradores<sup>[156]</sup> descreveram métodos para estimar o número de oxidação da Pt através dos espectros de XANES. Os estudos publicados por esses autores estão baseados na diferença de intensidade da linha branca apresentada para estados de oxidação diferentes.

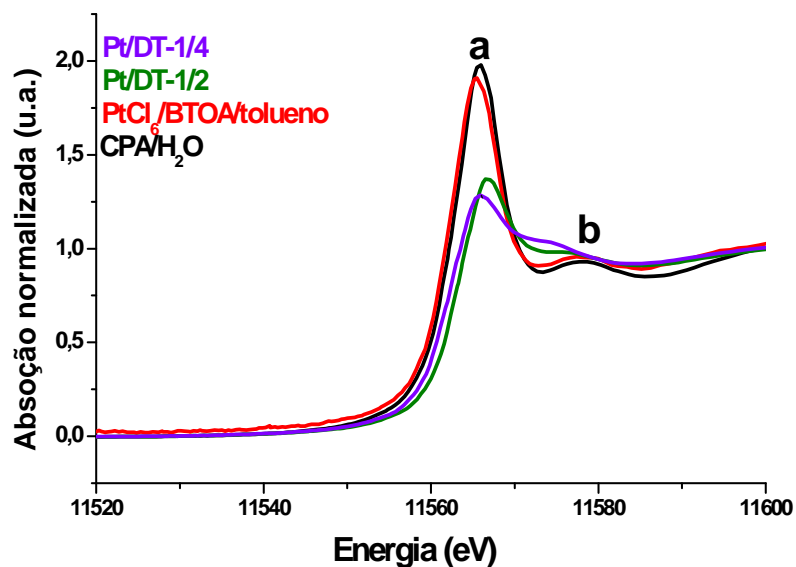
No trabalho reportado por Hall e col.<sup>[155]</sup> os autores realizaram uma série de experimentos onde complexos de Pt<sup>II</sup> e Pt<sup>IV</sup> com concentrações conhecidas, foram analisados com o objetivo de se estabelecer uma relação quantitativa entre o estado de oxidação do átomo absorvedor e a intensidade da linha branca. Medindo-se os valores de absorbância do pico **a** e do pico **b**, Figura 26(a), para todos os casos estudados, observou-se que a relação **a/b** = 1.52 corresponde a Pt(II), e **a/b** = 2,51 corresponde a Pt(IV). As soluções contendo misturas destes dois estados de oxidação em diferentes proporções resultam em razões **a/b** intermediárias entre estes dois valores, de forma linear, Figura 26(b).

Na Figura 27 temos os espectros de absorção de raios X normalizados, na região de XANES, da solução aquosa de ácido platínico, bem como da solução do ácido platínico em tolueno na presença do tetraoctilamônio, e das espécies formadas pela interação deste com o dodecanotiol, chamadas **Pt/DT-1/2** (1/2 Pt/tiol) e **Pt/DT-1/4** (1/4 Pt/tiol).



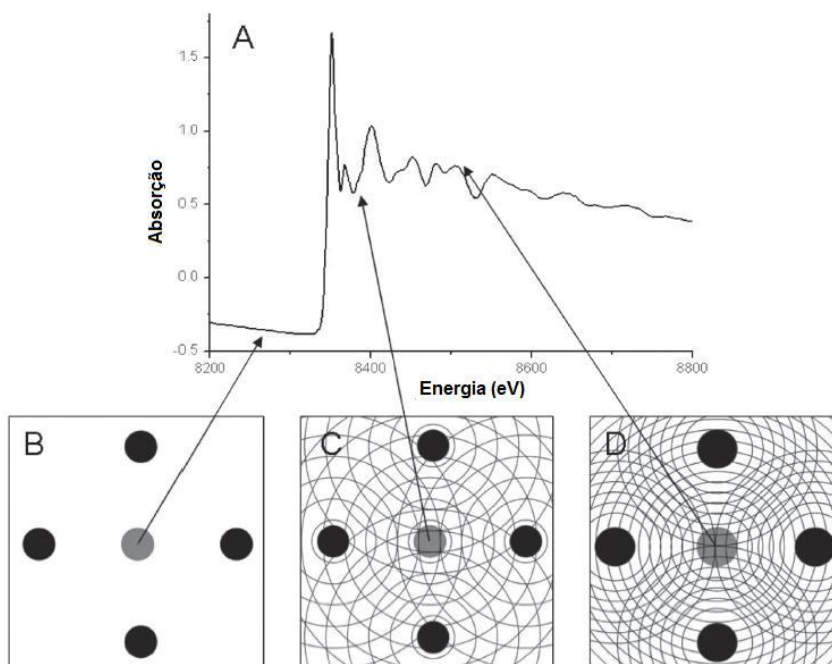
**Figura 26:** (a) Espectro de um complexo de Pt<sup>II</sup>, (.....), e de Pt<sup>IV</sup> (—), onde fica evidente a diferença de intensidade da linha branca com relação aos diferentes estados de oxidação; (b) curva obtida a partir da relação a/b. Adaptado da referência 155.

Podemos observar que o espectro do  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  em tolueno é muito similar ao espectro do ácido platínico em solução aquosa, mostrando uma linha branca bastante intensa em 11566 eV (identificado na Figura por **a**), e um outro sinal de menor intensidade, em 11580 eV (identificado na Figura por **b**), que vem sendo atribuído como um pico devido à hibridização entre níveis d da Pt com os níveis desocupados 3d do cloreto.<sup>[156]</sup> Em comparação com os espectros do ácido platínico (tanto em solução aquosa quanto depois da transferência do  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  para o tolueno), uma grande modificação pode ser observada nos espectros dos complexos contendo o tiol, marcado principalmente por uma significativa redução na absorbância normalizada da linha branca, pico **a**. O valor **a/b** encontrado para os espectros do  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  em solução aquosa ou em tolueno (Figura 27) foi de 2,4, confirmando o estado de oxidação (IV) da Pt. Entretanto, de forma surpreendente, este valor foi de 1,5 no espectro da amostra **Pt/DT-1/4**, e 1,6 no espectro da amostra **Pt/DT-1/2**, indicando que ocorreu uma redução da Pt(IV) para Pt(II) após a reação com o tiol.



**Figura 27:** Espectros de absorção de raios X na região de XANES da solução aquosa do ácido platínico, da solução  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  depois de transferido para fase orgânica, e das soluções do  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  em fase orgânica depois da adição do tiol na proporção Pt/tiol 1/2 e 1/4.

Como já mencionado anteriormente, absorções de raios X acima da borda de absorção levam à excitação do elétron para um contínuo de energia, onde a energia extra é dada ao elétron na forma de energia cinética, equação 17. Quando um elétron de um nível interno é promovido, a função de onda que parte do átomo absorvedor pode ser expressa como uma onda propagante do fotoelétron na forma  $e^{(ikr)}/r$ , onde  $k$  é o número de onda do fotoelétron. Em sistemas condensados, outros átomos são encontrados por esse fotoelétron nas vizinhanças do átomo absorvedor, sendo estes sítios espalhadores. Como podemos observar na Figura 28, essas ondas espalhadas sofrem interferências dando origem à estrutura oscilatória presentes num espectro de EXAFS.<sup>[147-149,158]</sup>

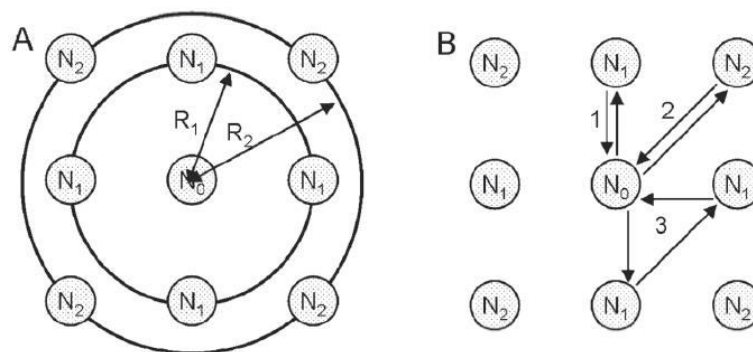


**Figura 28:** Representação esquemática do processo de absorção de raios X, onde ● representa o átomo absorvedor e ● os átomos espalhadores. (A) Espectro de absorção genérico; (B) raios X com energia menor que a borda de absorção; (C) raios X com energia logo acima da borda, onde o comprimento de onda do fotoelétron é maior que em maiores valores de energias; (D) maiores valores de energia do raio absorvido, fotoelétrons com menores comprimentos de onda, nesse caso as ondas estão fase e o máximo da estrutura oscilatória do coeficiente de absorção é observado no espectro.<sup>[159]</sup>

A fase relativa a essa interferência é determinada pelo comprimento de onda do fotoelétron e pela distância interatômica entre o átomo absorvedor e o espalhador. Quando essas ondas encontram-se fora de fase, observamos um mínimo no espectro de absorção causando um declínio na estrutura oscilatória do coeficiente de absorção, Figura 28(C). Quando o raio X incidente tem energia maior que a energia da borda de absorção, a energia cinética do fotoelétron aumenta proporcionalmente, e consequentemente o número de onda do fotoelétron diminui. Uma vez que a distância média entre o átomo absorvedor e os átomos vizinhos não muda, essas ondas ficarão em fase progressivamente, e um máximo na parte

oscilatória do coeficiente de absorção é observado, Figura 28(D). Uma vez que a energia dos raios X incidentes aumenta progressivamente, o comprimento de onda correspondente do fotoelétron também diminui progressivamente, e a somatória das ondas relativas ao fotoelétron e as ondas retroespalhadas oscilam com uma periodicidade que está diretamente relacionada com distância entre o átomo absorvedor e seus vizinhos.

Os átomos que estão à mesma distância do átomo absorvedor (esfera ou camada de coordenação), contribuem com a mesma componente do sinal no espectro de EXAFS. Dessa maneira, o número de coordenação, ou seja, o número de átomos que constituem essa camada pode ser determinado pelo caminho percorrido pelo fotoelétron, como exemplificado na Figura 29, onde o número de coordenação do átomo absorvedor na primeira camada é 4, sendo que todo fotoelétron que parte do átomo absorvedor “viaja” até um ou mais átomos vizinhos e retorna ao átomo absorvedor, contribuindo para o sinal do EXAFS.



**Figura 29:** Representação esquemática dos diferentes caminhos de espalhamento do fotoelétron ejetado do absorvedor  $N_0$ .<sup>[159]</sup>

Assim, as informações extraídas do espectro de EXAFS estão relacionadas às oscilações presentes logo acima da borda de absorção. O sinal do espectro pode ser melhor entendido em termos da equação de EXAFS, definida matematicamente pela equação 18. Esta equação consiste do somatório da contribuição dos caminhos percorridos pelo



fotoelétron, e é mais frequentemente representada em termos do número de onda do fotoelétron,  $k$ :

$$\chi_i(k) = \frac{(N_i S_0^2) F_{\text{eff}i}(k)}{k R_i^2} \cdot \sin[2k R_i + \varphi_i(k)] \cdot \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \cdot \exp(-2R_i / \lambda(k)) \quad (18)$$

onde:

$$R_i = R_0 + \Delta R_i \quad (19) \text{ e}$$

$$K^2 = 2m_e(E - E_0 + \Delta E_0) \quad (20)$$

É importante ressaltar que para compreender o espectro de EXAFS e extrair corretamente as valiosas informações que esta técnica fornece, se faz necessário um entendimento dos termos da equação, os quais serão descritos a seguir:

**$(N_i S_0^2)$** : este termo modula a amplitude do sinal de EXAFS, e não é dependente de  $k$ . O sub índice  $i$  significa que o valor pode variar para cada caminho percorrido pelo fotoelétron. Quando consideramos espalhamentos simples,  $N$  representa o número de átomos coordenados mais próximos dentro de uma camada. Se considerarmos espalhamentos múltiplos,  $N$  representa o número de caminhos idênticos. O fator de redução passivo do elétron  $S_0^2$  apresenta valores compreendidos entre 0,7 e 1,0.  $S_0$  explica a pequena relaxação dos elétrons remanescentes na presença de um buraco deixado pelo fotoelétron, e  $S_0^2$  é diferente para diferentes elementos;

**$F_{\text{eff}i}(k)$** : amplitude efetiva do espalhamento, explica a sensibilidade do elemento ao EXAFS. Em geral, átomos com maior número de elétrons espalham o fotoelétron mais fortemente em maiores números de onda. Uma vez que este termo depende do número de elétrons, é muito similar entre elementos com número de elétrons muito próximo. O sinal de

EXAFS para elementos com números atômicos muito próximos como, por exemplo, O, N e C, dificilmente são diferenciados com base somente na amplitude de espalhamentos;

**$1/R_i$ :** a contribuição de uma camada de átomos à uma distância  $R_i$ , diminui com o aumento da distância do átomo absorvedor;

**$\sin[2kR_i + \varphi_i(k)]$ :** este termo explica as oscilações do EXAFS com fase expressa por  $[2kR_i + \varphi_i(k)]$ . O caminho do fotoelétron é descrito por  $2R_i$  (distância entre o átomo absorvedor e o vizinho), que é multiplicado pelo número de onda ( $k$ ) para determinar a fase.  $\varphi_i(k)$  representa o deslocamento de fase do fotoelétron causado pela interação com os núcleos tanto do átomo absorvedor quanto do átomo coordenado. Uma vez que o fotoelétron tem carga negativa e o núcleo do átomo positiva, o fotoelétron perde energia e com isso aumenta o comprimento de onda quando ocorrem estas interações descritas. É este termo na equação de EXAFS que faz a transformada de Fourier do sinal de XAS uma ferramenta tão poderosa, uma vez que este recurso resulta em picos com distâncias relacionadas à  $R_i$ , distância interatômica;

**$\exp(-2\sigma_i^2 k^2)$ :** todos os átomos coordenados em uma camada não têm uma posição fixa com distância exata  $R_i$  do átomo central (absorvedor), então  $\sigma_i^2$  está relacionado à desordem nessas distâncias. Este termo representa o quadrado da distância média da ligação entre o átomo absorvedor e os átomos coordenados. Tem contribuição tanto da desordem dinâmica (térmica) quanto estática (heterogeneidade estrutural). A distribuição das distâncias dentro de uma camada diminui a amplitude do sinal de EXAFS porque a diferença de fase entre os fotoelétrons que partem do átomo e os retroespalhados é levemente deslocada para cada átomo na camada de coordenação. O processo de EXAFS ocorre numa escala de *femto* segundo ( $10^{-15}$ ), enquanto uma vibração ocorre numa escala de tempo maior, de  $10^{-10}$  a  $10^{-12}$

segundos. Um espectro de EXAFS mede a distribuição média das distâncias entre o átomo absorvedor e cada um dos átomos a ele coordenados em termos de  $\sigma^2$ ;

**$\exp(-2R_i/\lambda(k))$ :** este termo exponencial depende de  $\lambda(k)$ , o livre caminho médio do fotoelétron, ou seja, a distância média que o fotoelétron percorre. É este termo o responsável pelo sinal do EXAFS ser dominado por contribuições do espalhamento a partir de átomos dentro de aproximadamente 10 Å distantes do átomo absorvedor e, faz desta técnica uma sonda da estrutura local;

**$\Delta R_i$ :** este termo representa uma variação na distância interatômica, com relação ao comprimento da trajetória inicial  $R_i$ ;

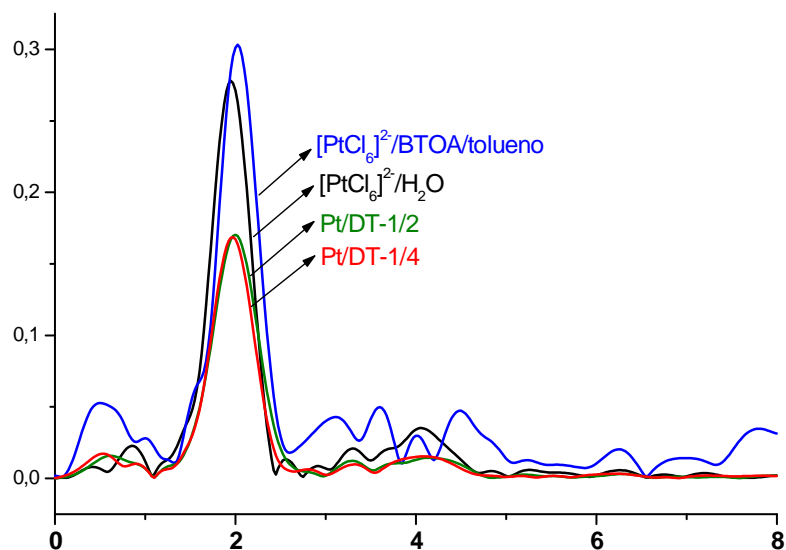
**$\Delta E_0$ :** este termo está relacionado com a variação de energia do fotoelétron. Este valor é usado para alinhar a escala de energia do espectro teórico para somar os espectros medidos.<sup>[143-149,157-159]</sup>

Tendo essas informações em mente, podemos analisar detalhadamente os espectros de absorção de raios X na região de EXAFS obtidos para as amostras em solução: ácido hexacloroplatínico, (em água e tolueno), e as soluções das amostras **Pt/DT-1/2** e **Pt/DT-1/4**.

Os espectros experimentais de EXAFS foram tratados e submetidos à transformada de Fourier ( $k^3$ ), utilizando-se o programa WINXAS, onde uma solução aquosa de ácido hexacloroplatínico foi utilizada como referência para o tratamento dos espectros das amostras **Pt/DT-1/2** e **Pt/DT-1/4**. Somente foi possível utilizar o ácido hexacloroplatínico como referência porque tanto o  $\text{Cl}^-$  quanto o  $\text{S}^{2-}$  possuem o mesmo número de elétrons, o que resulta em um espalhamento do fotoelétron muito parecido por ambos os ligantes. A Figura 30

mostra as funções de distribuição radial obtidas após a transformada de Fourier, e a Tabela 2 apresenta os dados estruturais obtidos após o tratamento matemático dos espectros. O espectro da solução aquosa de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  apresenta um pico intenso devido à primeira esfera de coordenação da platina, consistindo de 6 íons cloreto a uma distância Pt-Cl de 2,32 Å. Após a transferência de fase para o tolueno, o espectro praticamente não sofre alterações (apesar de um ligeiro aumento no NC ter sido observado), corroborando os resultados discutidos anteriormente de que a platina mantém a esfera de coordenação octaédrica, após a transferência para o tolueno. O pequeno aumento no número de coordenação observado pode estar relacionado com a presença de ânions tetraoctil amônio. Nesse caso, mesmo não alterando a estrutura octaédrica da platina, a presença de TOA interfere no caminho percorrido pelo fotoelétron, e por esse motivo o tratamento dos espectros de EXAFS dessa amostra apresenta uma pequena variação no número de coordenação. Por outro lado, nos espectros das amostras **Pt/DT-1/2** e **Pt/DT-1/4**, observamos que a adição do dodecanotiol causa uma significativa redução no número de coordenação da Pt, como pode ser observado na Figura 30 e Tabela 2. O número de coordenação observado para a Pt nas amostras **Pt/DT-1/2** e **Pt/DT-1/4** é quatro, como esperado para complexos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  com estrutura quadrado planar.

O fator de Debye-Waller, ( $\sigma^2$ ) está relacionado com a desordem nas distâncias interatômicas (entre o átomo absorvedor e os átomos coordenados). Podemos observar na Tabela 2 uma variação no valor de  $\sigma^2$  nas amostras estudadas. Este diminui significativamente com adição do dodecanotiol ao sistema, o que significa que as estruturas formadas nessas amostras apresentam maior homogeneidade na distância média das ligações entre Pt e os ligantes na primeira camada de coordenação, ou seja, a troca de ligantes (que foi identificada por outras técnicas de caracterização) induz a uma organização estrutural.



**Figura 30:** Transformada de Fourier obtida dos espectros de EXAFS das amostras **Pt/DT-1/2** e **Pt/DT-1/4**, juntamente com o mesmo tratamento nos espectros do  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  em solução aquosa e depois de transferido para o tolueno.

**Tabela 2:** Parâmetros estruturais obtidos através do ajuste dos espectros de EXAFS.

Amostra	NC	R(Å)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$
$[\text{PtCl}_6]^{2-}_{(\text{aq})}$	6	2,32	0
$[\text{PtCl}_6]^{2-}_{(\text{tolueno})}$	6,58	2,32	$1,16 \times 10^{-3}$
<b>Pt/DT-1/2</b>	3,95	2,34	$1,38 \times 10^{-4}$
<b>Pt/DT-1/4</b>	3,97	2,34	$2,49 \times 10^{-4}$

De acordo com os dados complementares obtidos por UV-Vis, Raman e XAS, podemos chegar às seguintes conclusões parciais relativas ao sistema  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ /dodecanotiol:

i) a coordenação octaédrica  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  presente em soluções aquosas permanece após a transferência para o tolueno;

ii) a  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  é reduzida a  $\text{Pt}^{\text{II}}$  em solução de tolueno após a adição do dodecanotiol em qualquer proporção (1:2 e 1:4). Esta redução é acompanhada de um decréscimo no número de coordenação (6 para 4);

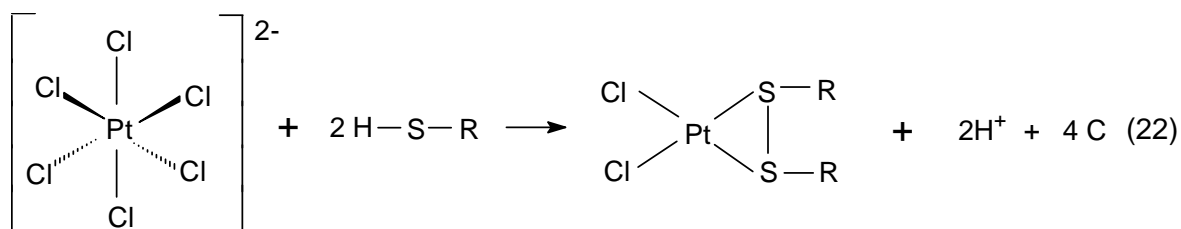
iii) a única espécie capaz de atuar como agente redutor neste processo é o próprio dodecanotiol, que seria oxidado a um dissulfeto de acordo com a seguinte semi-reação:



a oxidação de tióis a dissulfetos é bem conhecida na literatura;<sup>[160,161]</sup>

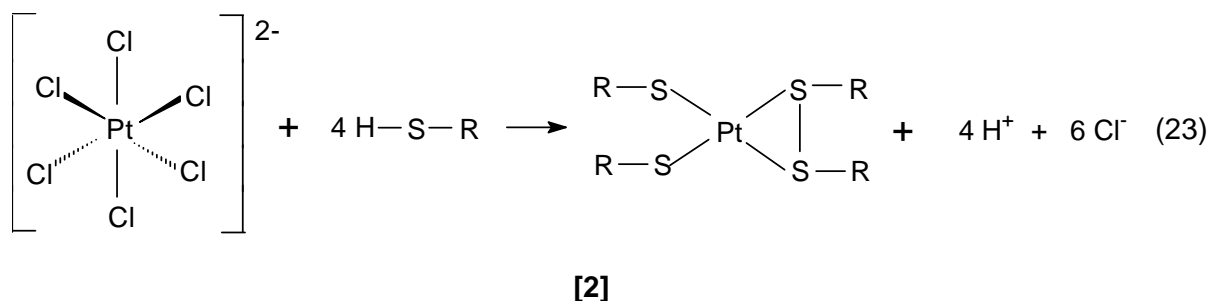
iv) para a redução  $\text{Pt}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{II}}$  são necessários dois mols de elétrons para cada mol de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . De acordo com a reação 21, a oxidação de dois mols de dodecanotiol produz dois mols de elétrons. Desta forma a proporção 1/2 na amostra **Pt/DT-1/2** já é suficiente para uma redução total da platina. No caso da amostra **Pt/DT-1/4**, o excesso (2 mols) de dodecanotiol deve permanecer sem ser oxidado.


As condições anteriores nos permitem sugerir as espécies que seriam formadas nas amostras **Pt/DT-1/2** e **Pt/DT-1/4**. No caso da amostra **Pt/DT-1/2**, o dissulfeto poderia atuar como um ligante bi-dentado (correspondendo a dois pontos de coordenação com a  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ). Os outros dois pontos de coordenação seriam mantidos por íons  $\text{Cl}^-$  (a presença de ligações Pt-Cl nesta amostra foi verificada por espectroscopia Raman, Figura 21). Este processo seria representado da seguinte maneira:

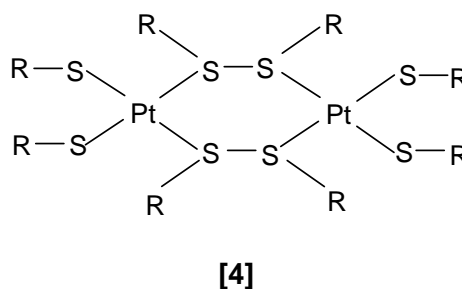
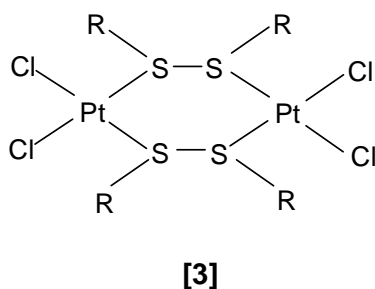


[1]

Em relação à amostra Pt/DT-1/4, há dois mols de dodecanotiol em excesso que não foi oxidado. Estas moléculas “livres” de dodecanotiol podem deslocar os  $\text{Cl}^-$  remanescentes em [1], o que explicaria a ausência de vibrações Pt-Cl observadas nos espectros Raman desta amostra. A reação para este processo seria:



Ligações do tipo  são conhecidas e denominadas ligações enxofre-enxofre de três elétrons.<sup>[162]</sup> Compostos quadrado planar de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  com ligações deste tipo (similares às estruturas propostas em [1] e [2]) foram recentemente descritas.<sup>[162]</sup> Uma outra possibilidade que não pode ser descartada para as estruturas dessas amostras seria aquela onde o dissulfeto atuaria em ponte, coordenando dois centros de  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , como representado pelas estruturas [3] e [4]:



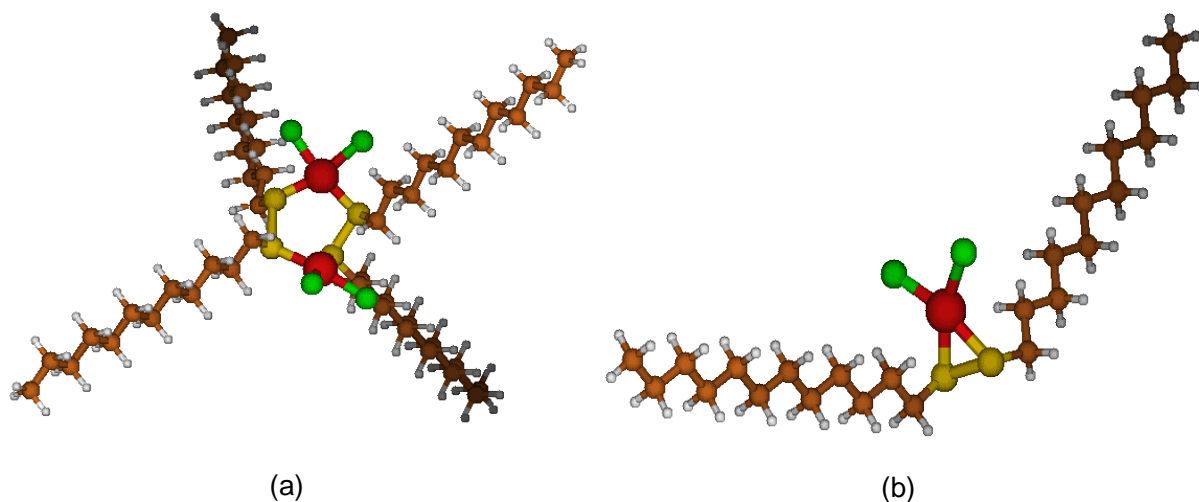
As estruturas otimizadas para as moléculas [1] e [3] foram comparadas utilizando-se o método semi-empírico PM6<sup>[163]</sup> implementado no pacote MOPAC2009,<sup>[164]</sup> onde as estruturas foram visualizadas utilizando-se o programa MOLDEN.<sup>[165]</sup> Os resultados estão presentes na

Figura 31. Os cálculos realizados a partir desta otimização indicam que ambas estruturas são estáveis, com  $\Delta H_f = -409,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $\Delta H_f = -968,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para as moléculas **[1]** e **[3]**, respectivamente, indicando a viabilidade da proposta. O fato da otimização da molécula **[3]** apresentar energia de formação mais de duas vezes menor que a molécula **[1]** sugere que esta apresenta maior estabilidade, provavelmente relacionada com uma maior distorção no ângulo das ligações observada na estrutura **[1]**.

A estabilidade química das estruturas propostas a partir da troca de ligantes ( $\text{Cl}^-$  por  $\text{RS}^-$ ) pode ser explicada através de interações ácido/base duro/macio (HSAB). A teoria formulada por R. G. Pearson em 1963,<sup>[166]</sup> (a qual apresenta relação direta com a teoria de Lewis) diz que ácidos ou bases denominados de “duros” tendem a ser espécies pequenas e pouco polarizáveis, enquanto que os ácidos e bases “macios” tendem a ser grandes e mais polarizáveis. A regra simples e direta que nos permite prever qualitativamente a estabilidade relativa de interações ácido/base é que ácidos duros preferem se ligar a bases duras enquanto que os ácidos macios preferem as bases macias.<sup>[166]</sup>

Os metais de transição com 6 ou mais elétrons d são classificados como ácidos macios de Pearson, uma vez que a estabilidade da interação ácido macio/base macia está relacionada justamente com a polarizabilidade desses elétrons d. A platina é um bom exemplo de ácido macio. O estado de oxidação  $2+$  ( $d^8$ ) da platina detectado nas amostras **Pt/DT-1/2** e **Pt/DT-1/4** confere um maior caráter macio à platina quando comparamos com a  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  ( $d^6$ ) no  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , e dessa maneira a  $\text{Pt}^{\text{II}}$  apresenta maior afinidade por bases macias, no caso os ligantes  $\text{R-S}^-$ . Esta interação resulta da combinação de orbitais HOMO do ligante com os orbitais LUMO vazios do metal, sendo que este tipo de ligação apresenta maior caráter covalente. Essas observações vão de encontro com os resultados obtidos até o momento, uma vez que constituem mais um indício da estabilidade das estruturas propostas.





**Figura 31:** Modelos estruturais de complexos propostos para a amostra **Pt/DT-1/2**: (a) estrutura **[1]**, (b) estrutura **[3]**. ● = Pt, ● = S, ● = Cl, ● = C, ● = H.

Apesar das estruturas e mecanismos de formação dos complexos resultantes da adição do dodecantiol na solução de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  em tolueno serem incertos até o momento, não há dúvida sobre a formação dos complexos com alta estabilidade frente à redução com  $\text{NaBH}_4$ , o que impede a formação das NPs de platina através desta rota.

Para contornar este obstáculo, se propõe neste trabalho uma inversão na sequência em que o dodecantiol e o  $\text{NaBH}_4$  são adicionados ao meio. Neste novo processo, o dodecanotiol foi adicionado alguns segundos após a adição do agente redutor. Após esta alteração, foi possível observar uma clara modificação na coloração do sistema, que passou gradativamente de laranja intenso (cor característica do precursor) para marrom intenso. Esse fato se tornou o primeiro indício da formação da platina metálica.

Quando se faz a adição rápida do agente redutor ao meio reacional contendo os íons metálicos, a redução se dá início e vários núcleos são formados simultaneamente. O crescimento desses núcleos segue até que se adicione o dodecanotiol, que por sua vez se liga à superfície metálica, impedindo seu crescimento. Se esta premissa estiver correta, o tamanho

final das nanopartículas obtidas poderá ser controlado através de um controle do tempo decorrido entre o início da redução e a adição do dodecanotiol ao meio.

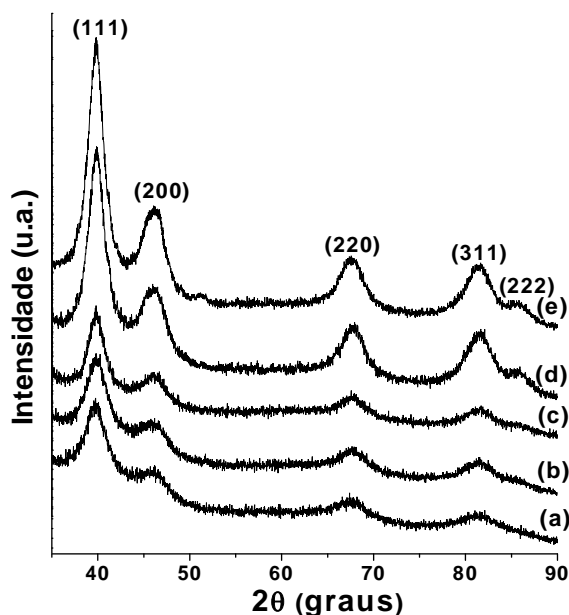
Com esses dados em mente, o sistema foi otimizado e foram realizadas várias sínteses, variando-se o tempo decorrido entre a adição do agente redutor e o dodecanotiol (30, 60, 90, 180 e 300 segundos). As amostras obtidas em cada um destes procedimentos serão denominadas ptnp-30, ptnp-60, ptnp-90, ptnp-180 e ptnp-300, respectivamente. Essas amostras, depois de sintetizadas, foram lavadas com etanol e redispersas em tolueno. Observou-se que as amostras formaram dispersões homogêneas e estáveis em tolueno, exceto as amostras obtidas com maiores tempos de redução, (ptnp-180 e ptnp-300), que se mostraram pouco estáveis e precipitaram em um período inferior a 24 horas.

A Figura 32 mostra os difratogramas de raios X de todas as amostras. Observa-se a presença de todos os picos característicos da platina metálica com estrutura cúbica de face centrada.<sup>[167]</sup> Além da confirmação da formação da Pt em todas as amostras, os difratogramas sugerem ainda a existência de uma dependência do tamanho das partículas formadas com o tempo de redução antes da introdução do dodecanotiol. As larguras à meia altura dos picos dos difratogramas apresentam-se menores (picos ficam mais estreitos) quando aumentamos o tempo de redução, conforme indicação da Tabela 3.

Sabe-se que quanto maior a largura a meia altura do pico no difratograma de raios X, menor o tamanho da partícula. Os dados coletados da Figura 32 e sumarizados na Tabela 3 indicam uma relação direta entre o tempo até a adição do dodecanotiol e a diminuição da largura à meia altura, evidenciando que as estruturas são formadas com diferentes tamanhos de partículas, e que as menores partículas são obtidas com menor tempo de redução. Estes dados foram comprovados por MET e DLS e serão discutidos posteriormente.

**Tabela 3:** Largura à meia altura dos picos dos difratogramas presentes na Figura 32.

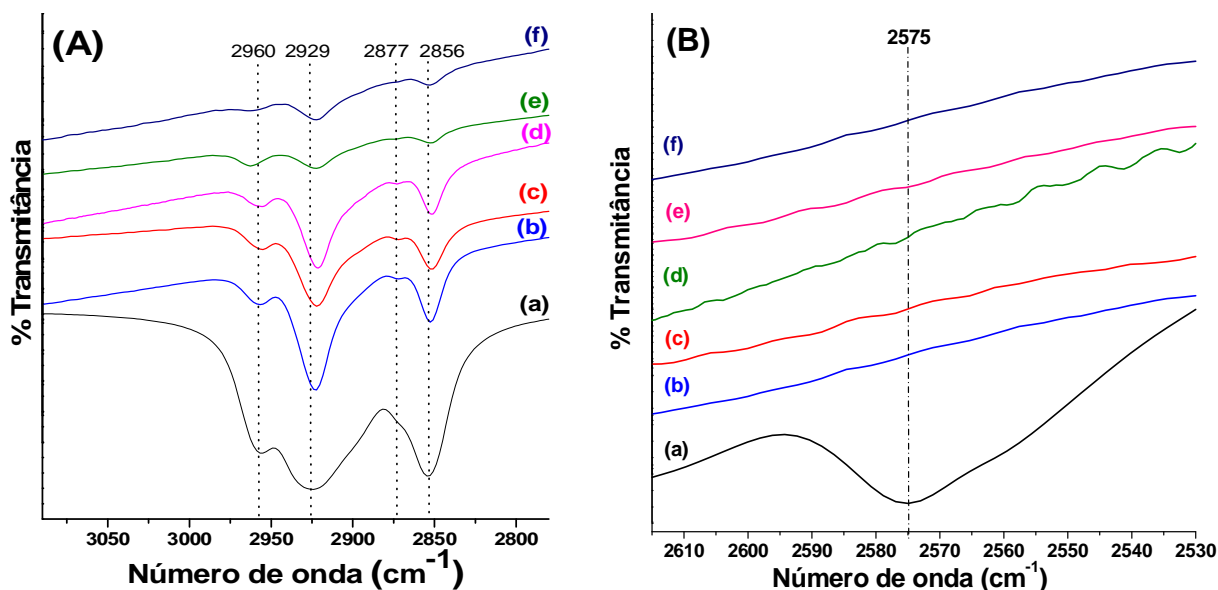
Amostra	Largura 1/2 altura (111)/ graus	Tamanho (nm)/ Scherrer
ptnp-30s	$2.91 \pm 0,086$	13,4
ptnp-60s	$2,66 \pm 0,067$	14,6
ptnp-90s	$2,16 \pm 0,044$	18
ptnp-180s	$2,10 \pm 0,022$	19
ptnp-300s	$2,00 \pm 0,031$	19,6



**Figura 32:** Difratogramas de raios X das amostras de NPs de Platina obtidas com diferentes tempos de redução: (a) 30 segundos, (b) 60 segundos, (c) 90 segundos, (d) 180 segundos e (e) 300 segundos.

Uma vez comprovada a formação na platina metálica e sua estrutura cristalina por difração de raios X, realizou-se um estudo sobre as possíveis interações entre o dodecanotiol e as nanopartículas. Na Figura 33 estão presentes os espectros de infravermelho das NPs, juntamente com o do dodecanotiol puro. A Figura 33(A) representa a região do espectro de

3000 a 2800, onde as bandas do tiol aparecem mais pronunciadamente nas nanopartículas. Essas bandas são devidas aos modos vibracionais da ligação C-H. As bandas centradas em 2929 e 2856  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos antissimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações C-H em grupamentos  $\text{C-CH}_2$ . Já as bandas em 2960 e 2877  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento antissimétrico e simétrico das ligações C-H em grupamentos metileno.<sup>[168-170]</sup> Nos espectros das NPs, todas estas bandas apresentam um estreitamento quando comparadas com as mesmas no espectro do tiol livre. Esta ocorrência pode ser relacionada com uma restrição dos movimentos das vibrações causadas por interações entre as moléculas vizinhas do tiol na superfície das NPs. Esses espectros trazem ainda, outra informação de extrema importância sobre o sistema: a banda de fraca intensidade relativa ao estiramento S-H, centrada em 2575  $\text{cm}^{-1}$ , desaparece no espectro das NPs (Figura 33B), o que pode ser um indicativo da ocorrência de uma interação formal entre o dodecanotiol (via grupamentos SH) e a superfície das partículas.<sup>[11,168-170]</sup>



**Figura 33:** Espectro infravermelho do dodecanotiol livre (a), e das amostras ptnp-30 (b), ptnp-60 (c), ptnp-90 (d), ptnp-180 (e) e ptnp-300 (f).

As observações experimentais coletadas a partir das amostras, discutidas até aqui, indicaram que aquelas obtidas com menor tempo de redução (30, 60, 90 segundos, respectivamente), apresentaram-se mais estáveis. As demais precipitaram pouco tempo após a re-dispersão em tolueno. Por esse motivo, um estudo mais aprofundado a respeito dessas nanopartículas será centrado somente nessas três amostras mais estáveis.

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma importante técnica na caracterização de superfícies de materiais. Esta é uma técnica que permite a análise quantitativa e fornece informações a respeito da composição química da superfície e natureza de ligação química. Os espectros de XPS são obtidos pela irradiação do material com um feixe de raios X de baixa energia, geralmente produzidos pela linha  $K\alpha$  do Al ou Mg em condições de ultra alto vácuo. A incidência dos raios X induz na amostra a emissão de fotoelétrons dos níveis internos dos átomos superficiais da amostra, sendo a energia do fotoelétron característica de cada elemento, caracterizando uma técnica de análise elementar. Simultaneamente à irradiação da amostra, a energia cinética do fotoelétron, bem como a quantidade de elétrons ejetados, é detectada. Nesse sentido, a energia de ligação do elétron da espécie analisada é o fator principal na obtenção do espectro de XPS. Vários fatores têm influência direta sobre o valor da energia de ligação do elétron, como por exemplo, estado de oxidação e ambiente químico. Assim, monitorando-se os valores de energia de ligação, o espectro de XPS fornece informações muito importantes a respeito da amostra.<sup>[62,171-175]</sup>

Uma vez que a energia dos raios X incidente é conhecida, a energia de ligação pode ser obtida através da equação 24:

$$E_{\text{Ligação}} = E_{\text{fóton}} - (E_c + \phi) \quad (24)$$

onde  $E_{\text{fóton}}$  é a energia do raio X utilizada,  $E_c$  é a energia cinética do fotoelétron emitido e  $\phi$  é a função trabalho do espectrômetro usado na medida da energia cinética.

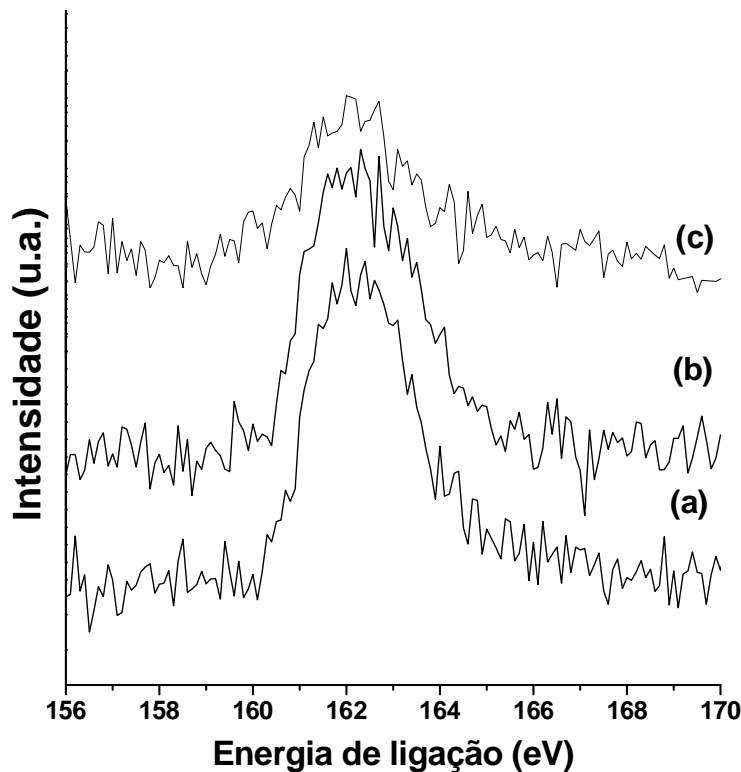
Os principais picos analisados no espectro de XPS das nanopartículas são os picos 4f da platina ( $4f_{3/2}$  (71,2 eV) e  $4f_{5/2}$  (74 eV)) e 2s do enxofre em mercaptanas (163,2 eV). Os espectros de XPS foram corrigidos com relação ao pico 1s do Carbono (284,5 eV) para eliminar os possíveis deslocamentos provenientes de acúmulo de carga na superfície da amostra.

Estudos por XPS de nanopartículas de metais nobres estabilizadas com alcanotióis são freqüentemente encontrados na literatura.<sup>[62,171-175]</sup> Em estudos da interação de nanopartículas de ouro com tióis, por exemplo, são freqüentemente encontrados um deslocamento no valor das energias de ligação do enxofre  $2S_{3/2}$  para menores valores em eV. Esse deslocamento é atribuído à formação da ligação ouro-tiol.<sup>[173-174]</sup>

Na Figura 34 temos os espectros de XPS das amostras ptnp-30, ptnp-60 e ptnp-90, obtidos em modo alta resolução, na região do enxofre. A posição do pico  $2p_{3/2}$  do enxofre apresenta-se deslocado nos espectros das amostras de NPs com relação ao sinal do S no tiol puro que aparece em 163,2 eV (Tabela 4).<sup>[62-172]</sup> Isso é um forte indício de que o tiol está formalmente ligado nas amostras das NPs, e está de acordo com resultados previamente reportados por diferentes grupos de pesquisa, tanto para interação Au-tiol<sup>[173,174]</sup> quanto para a interação Pt-tiol.<sup>[62,171-173]</sup>

Os espectros de XPS das nanopartículas na região da platina, juntamente com o espectro da platina metálica, estão representados na Figura 35. Os picos  $4f_{7/2}$  e  $4f_{5/2}$  da platina aparecem bem definidos nos espectros, confirmando a presença da platina metálica. Na Tabela 4, estão relacionadas às energias de ligação dos picos  $4f_{7/2}$  e  $4f_{5/2}$  observados para todas as amostras. Nestes espectros não foram detectados deslocamentos nos valores das energias dos picos das nanopartículas de Pt, em relação à Pt bulk. Os pequenos deslocamentos observados não são significativos, pois estão dentro do limite de resolução do equipamento, que é de 0,7 eV. Entretanto, estes espectros apresentam um alargamento nos sinais Pt  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$  quando comparados com o espectro da platina metálica usada como

referência. Os valores das larguras dos picos encontram-se listados na Tabela 4. Como as nanopartículas apresentam elevada relação superfície/volume, este alargamento pode ser explicado pela contribuição dos átomos de superfície da NPs. Nesses casos, os átomos estão ligados às moléculas do dodecanotiol, e conseqüentemente apresentam menor densidade eletrônica que os átomos no interior das nanopartículas. Além disso, o fato de não ser observado nenhum deslocamento significativo dos valores de “*binding energy*” nas NPs de Pt sugere que o tiol está ligado à superfície destas NPs sem alterar o comportamento metálico da Pt de maneira suficiente para ser detectado.<sup>[171,175]</sup>

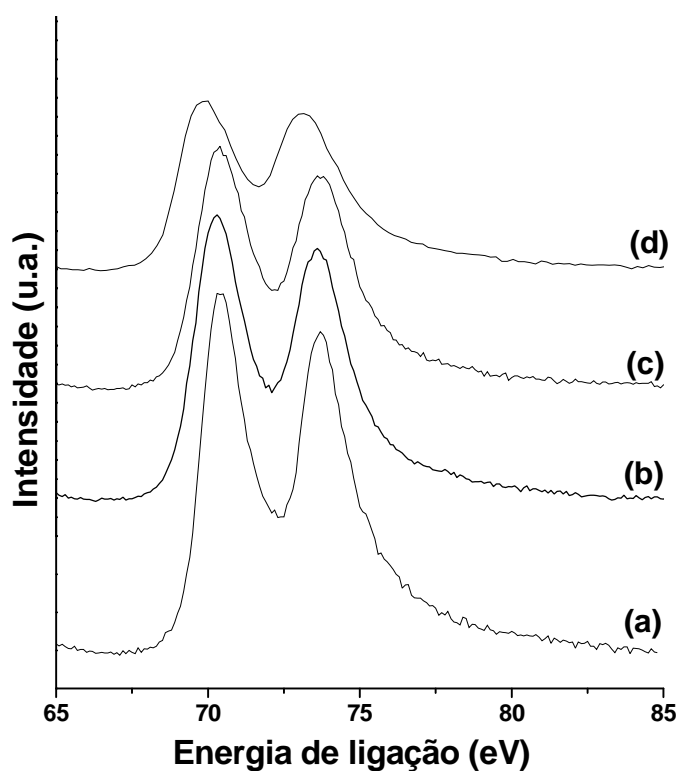


**Figura 34:** Espectros de XPS, na região do enxofre, das amostras de NPs de platina: (a) ptnp-30, ptnp-60 (b) e ptnp-90 (c).

**Tabela 4:** Energias de ligação obtidas dos espectros de XPS.

NPs	Energias de ligação / eV			Largura a ½ altura do pico	
	S 2p <sub>3/2</sub>	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt 4f <sub>5/2</sub>	Pt 4f <sub>7/2</sub>
<b>ptnp-30s</b>	162,1	73,6	70,3	2,7	2,3
<b>ptnp-60s</b>	162,2	73,7	70,3	2,8	2,5
<b>ptnp-90s</b>	162,1	73,1	69,9	3,3	2,8
<b>Pt bulk</b>	-	73,7	70,4	2,4	1,9
<b>*Dodecanotiol</b>	163,2	-	-	-	-

\*referências: 62-172,173

**Figura 35:** Espectros de XPS, na região dos picos 4f<sub>7/2</sub> e 4f<sub>5/2</sub> da platina, das amostras de NPs de platina: Pt bulk (a), ptnp-30 (b), ptnp-60 (c) e ptnp-90 (d).



Para se determinar o tamanho médio das partículas obtidas nas diferentes amostras, foram realizadas medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS - *Dynamic Light Scattering*).<sup>[176-178]</sup>

Utilizando-se de determinadas propriedades da luz, é possível obter informações a respeito do tamanho médio de partículas em dispersão. O espalhamento dinâmico da luz é uma técnica bem conhecida para se determinar a distribuição de tamanho de partículas com diâmetros variando entre poucos nanômetros até micrometros. Nesta técnica, um feixe de laser incide sobre uma dispersão contendo partículas esféricas em movimento browniano, causando um efeito semelhante ao efeito Doppler quando a luz incide nas partículas em movimento, mudando o comprimento de onda da luz. Esta mudança está diretamente relacionada ao tamanho das partículas, ou seja, partículas menores causam maiores variações no comprimento de onda da luz, uma vez que possuem maior velocidade média do que as partículas maiores. Dessa maneira, é possível estimar a distribuição de tamanho das partículas através da descrição do seu movimento no meio, medindo o coeficiente de difusão das partículas e usando uma função de autocorrelação.

A teoria desse experimento está baseada em duas suposições. A primeira é que as partículas estão em movimento browniano (aleatório) e nesta situação a intensidade da luz espalhada pela dispersão pode ser relacionada com a função de densidade de probabilidade do movimento browniano, dada pela equação a seguir:

$$P(r,t | 00) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp(-r^2/4Dt), \quad (25)$$

onde  $P(r,t)$  é a função da densidade de probabilidade em que uma partícula de interesse, em uma posição  $r$  e tempo  $t$  sofre deslocamento, e  $D$  é a constante de difusão do sistema.

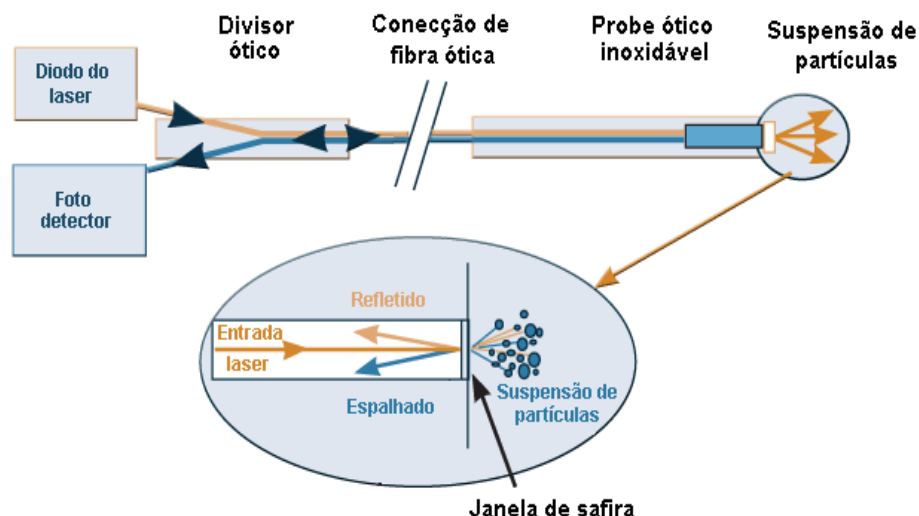
A segunda suposição é que as partículas usadas no experimento são esféricas e com diâmetros reduzidos, o que permite aplicar a relação de Stoke-Einstein, para obter a constante de difusão  $D$ :

$$D = k_B T / 6\pi\eta a \quad (26)$$

onde  $a$  é o raio da partícula,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $\eta$  é a viscosidade do solvente. <sup>[176-178]</sup>

O espalhamento de luz depende do ângulo entre o detector, o centro espalhador (partículas coloidais) e a fonte de luz. A Figura 36 mostra uma representação esquemática do funcionamento de um equipamento específico que faz medidas do espalhamento dinâmico da luz, o Nanotrak. Este equipamento possui um guia de onda de fibra ótica focalizada na superfície externa de uma janela de safira que fica imersa na dispersão. A janela de safira permite que o feixe de luz atinja a amostra, da mesma forma que coleta a luz retroespalhada, que através da fibra ótica chega ao detector. A distribuição média do tamanho das partículas analisadas é então obtida através da diferença entre a intensidade do feixe refletido e a intensidade do feixe espalhado pela amostra, sendo os dados convertidos na forma de um histograma. <sup>[177,178]</sup>

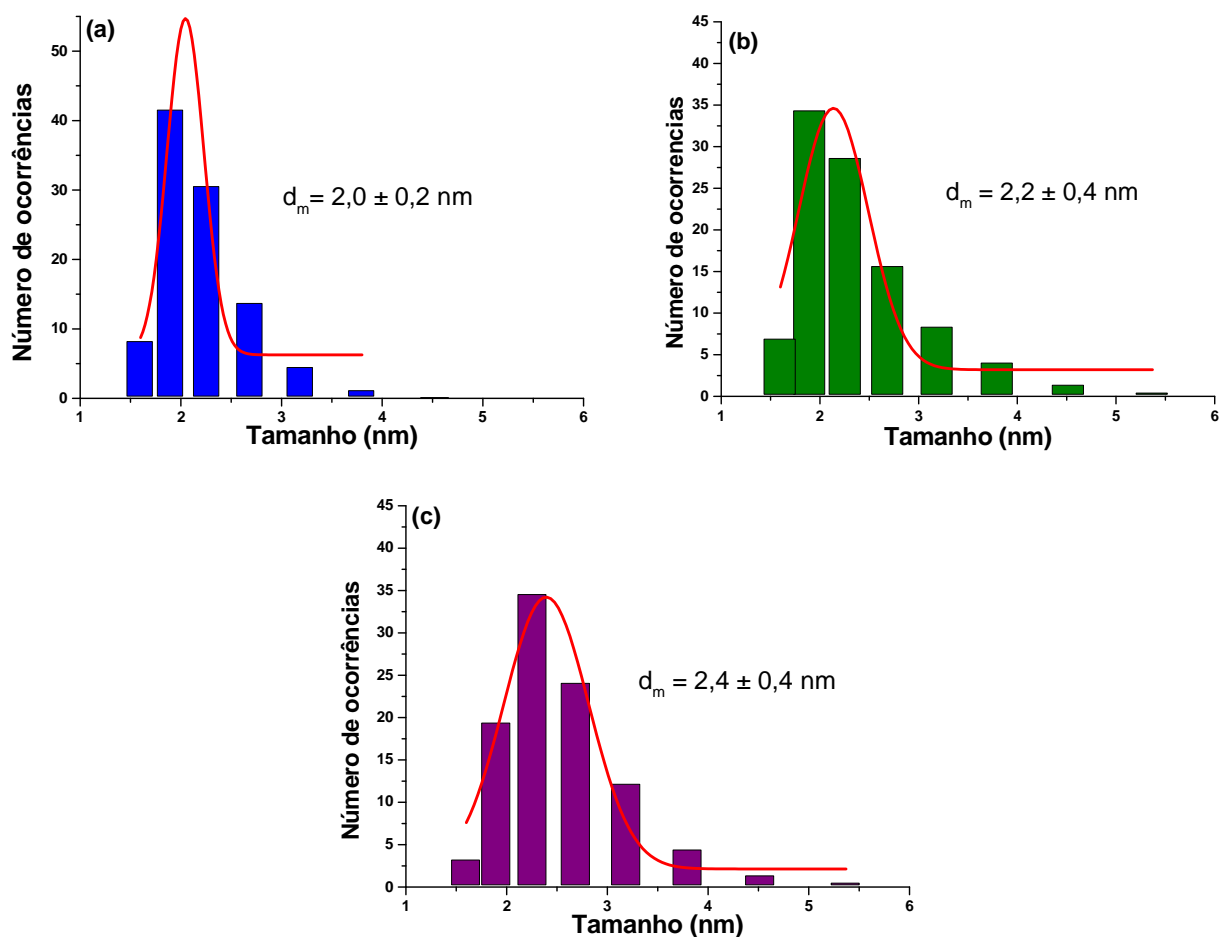
Os histogramas obtidos por DLS a partir da análise das amostras ptnp-30, ptnp-60 e ptnp-90 estão presentes na Figura 37. Os resultados mostram que com o aumento do tempo decorrido entre a adição do agente redutor e o dodecanotiol ocorreu um alargamento na distribuição de tamanho das partículas. Além disso, pode-se observar que o diâmetro médio das partículas aumenta com o aumento do tempo de redução, como era esperado.



**Figura 36:** Representação esquemática do funcionamento do equipamento de DLS.<sup>[179]</sup>

As amostras **ptnp-30**, **ptnp-60** e **ptnp-90** também foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As técnicas de microscopia eletrônica são de grande importância na caracterização de materiais nanoestruturados. Em especial, a MET nos fornece a distribuição média dos tamanhos e informações a respeito da homogeneidade, da forma e da organização destes materiais.

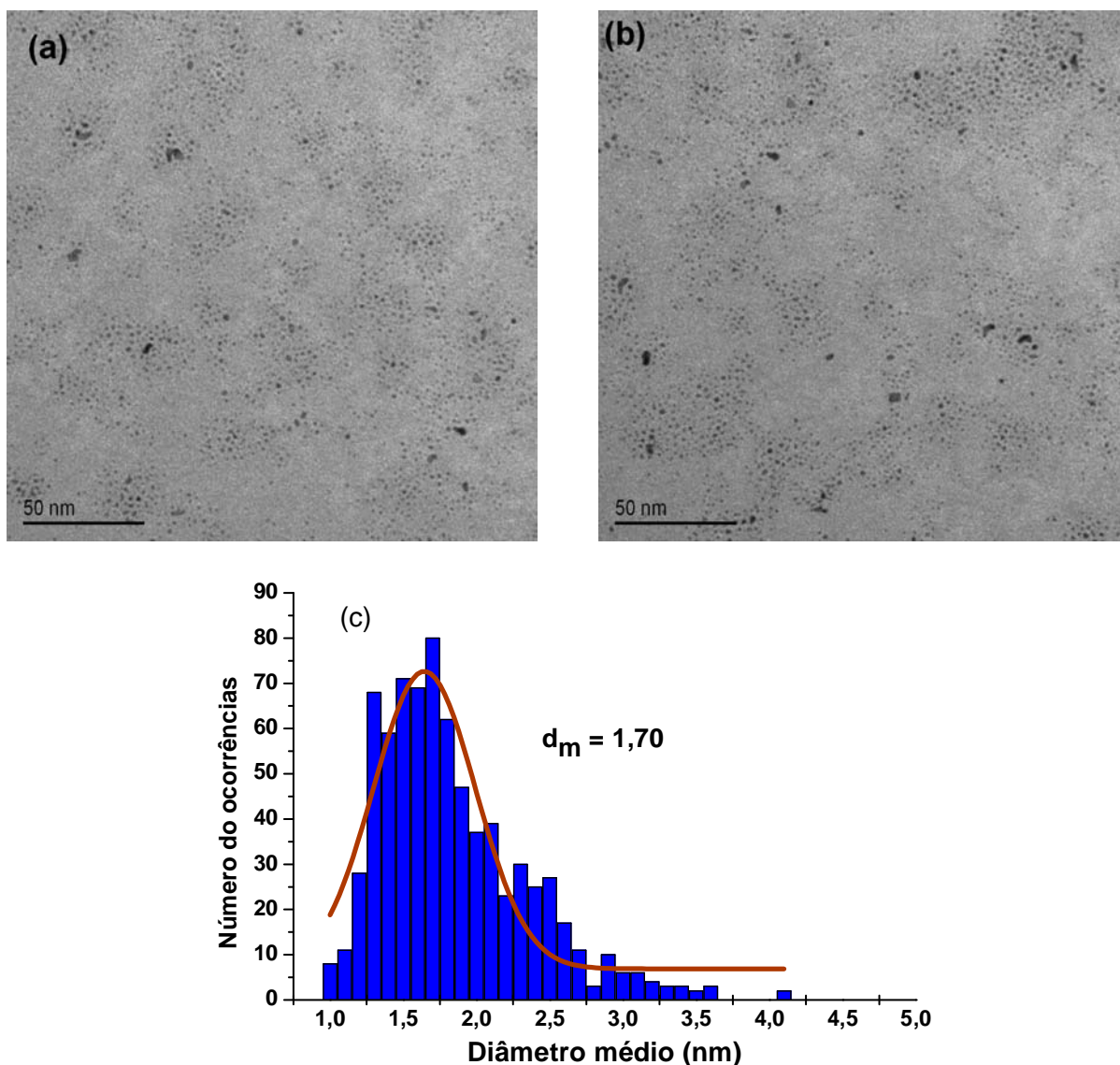
Um microscópio eletrônico de transmissão opera de maneira semelhante a um microscópio ótico. A diferença é que o MET opera com um feixe de elétrons no lugar de fótons e usa lentes eletromagnéticas no lugar das de vidro. Assim, as imagens são formadas pelos elétrons transmitidos pela amostras que chegam a uma tela fluorescente, câmera CCD ou até mesmo filme fotográfico, onde pela diferença de contraste (regiões claras corresponde à incidência de elétrons e escuras onde não houve incidência de elétrons) a imagem é obtida.



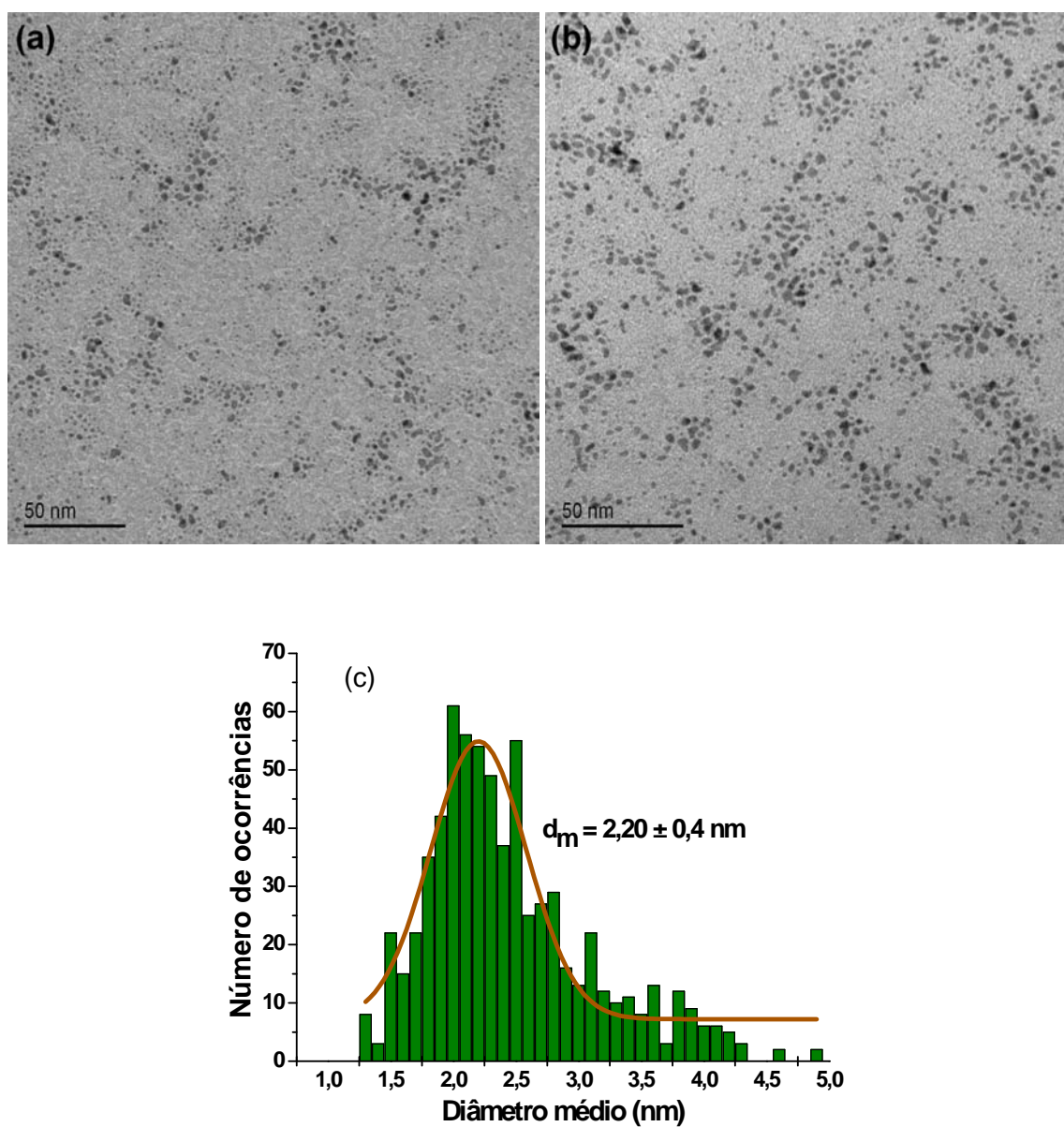
**Figura 37:** Histogramas obtidos a partir de medidas de DLS das amostras de NPs de platina: ptnp-30 (a), ptnp-60 (b) e ptnp-90 (c).

As imagens de MET das amostras **ptnp-30**, **ptnp-60** e **ptnp-90**, bem como os histogramas de distribuição de tamanho (obtidos através da contagem individual de cerca de 700 partículas de cada amostra) estão presentes nas Figuras 38, 39 e 40, respectivamente. As imagens apresentadas neste trabalho foram selecionadas entre as várias obtidas para cada amostra, sendo que estas foram escolhidas justamente por serem as mais representativas do conjunto de imagens coletadas de todas as amostras. De maneira comparativa podemos notar que as imagens das amostras revelam que o tamanho das partículas aumenta com aumento do tempo de redução das mesmas, corroborando os resultados obtidos das análises de DLS e os dados qualitativos obtidos a partir dos difratogramas de raios X.

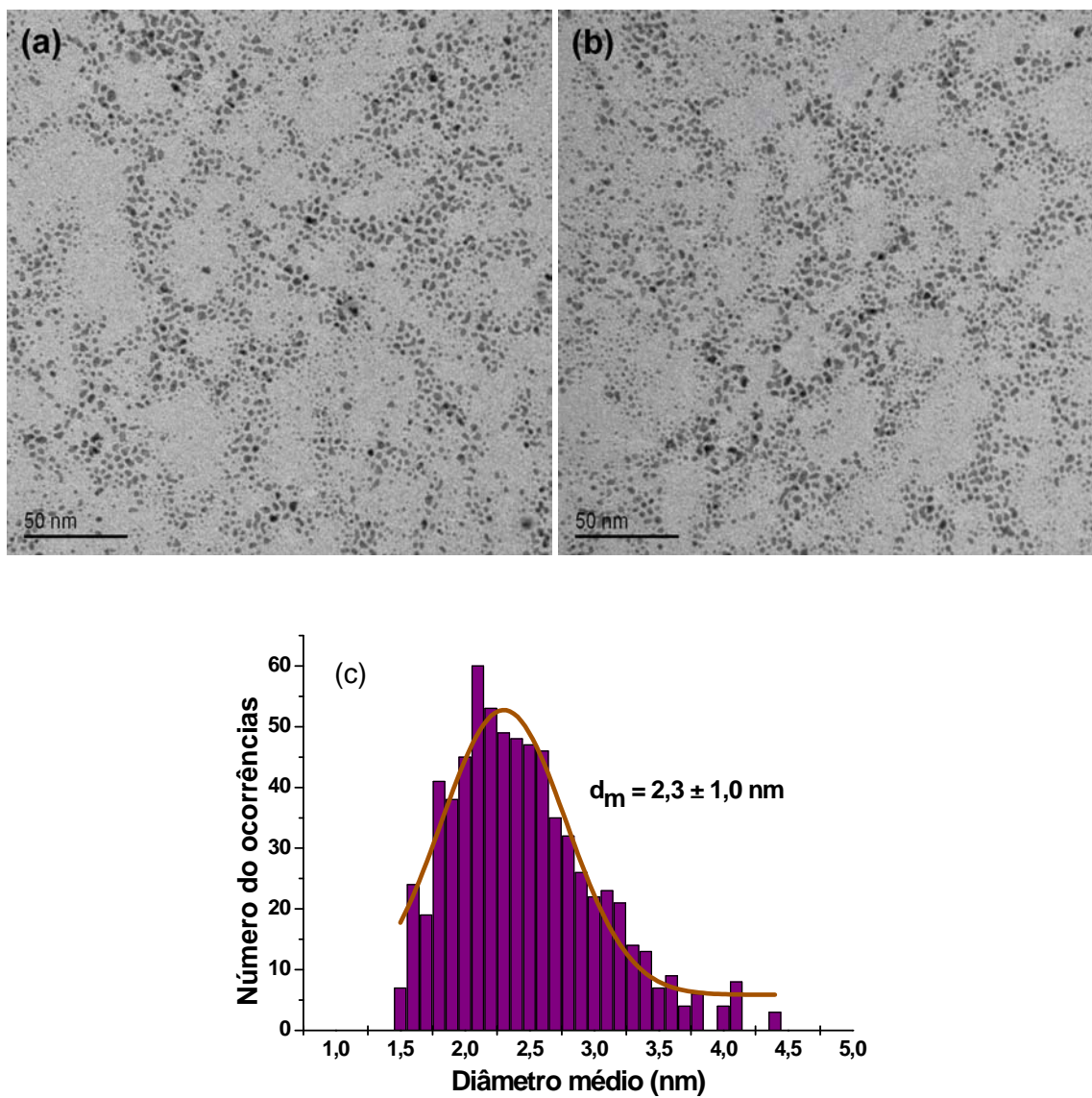
A amostra **ptnp-30** apresenta diâmetro médio muito pequeno (1,7 nm) e partículas mais arredondadas e mais uniformes com relação à forma e distribuição de tamanho, como podemos observar nas imagens da Figura 38. Entretanto, nas demais amostras, **ptnp-60** e **ptnp-90**, as partículas estão maiores (2,2 nm e 2,3 nm respectivamente), em consequência do maior tempo até a adição do tiol. Além disso, apresentam distribuição de tamanho mais larga, e formas menos homogêneas.



**Figura 38:** Imagens de MET da amostra **ptnp-30** (a,b), juntamente como histograma de distribuição de tamanho dessas NPs (c).



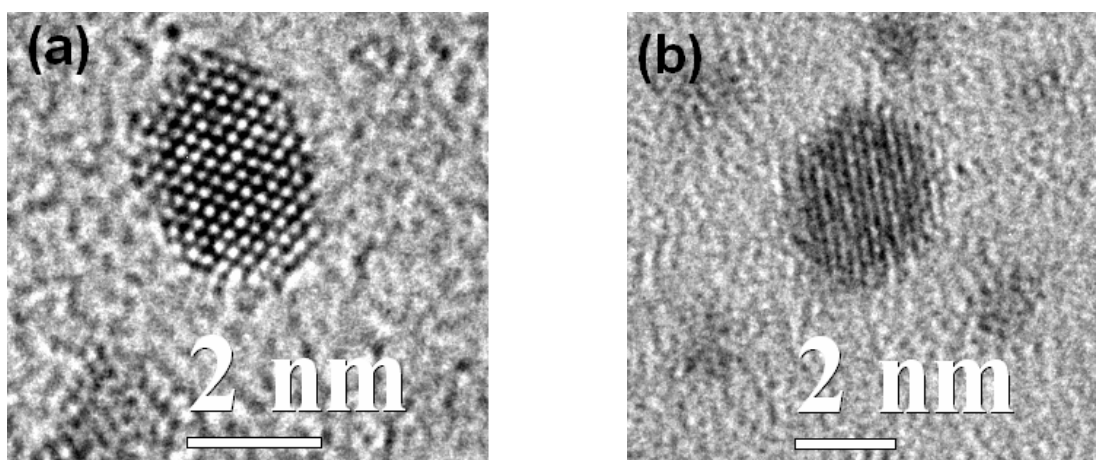
**Figura 39:** Imagens de MET da amostra **ptnp-60** (a,b), juntamente como histograma de distribuição de tamanho dessas NPs (c).



**Figura 40:** Imagens de MET da amostra **ptnp-90** (a,b), juntamente como histograma de distribuição de tamanho dessas NPs (c).

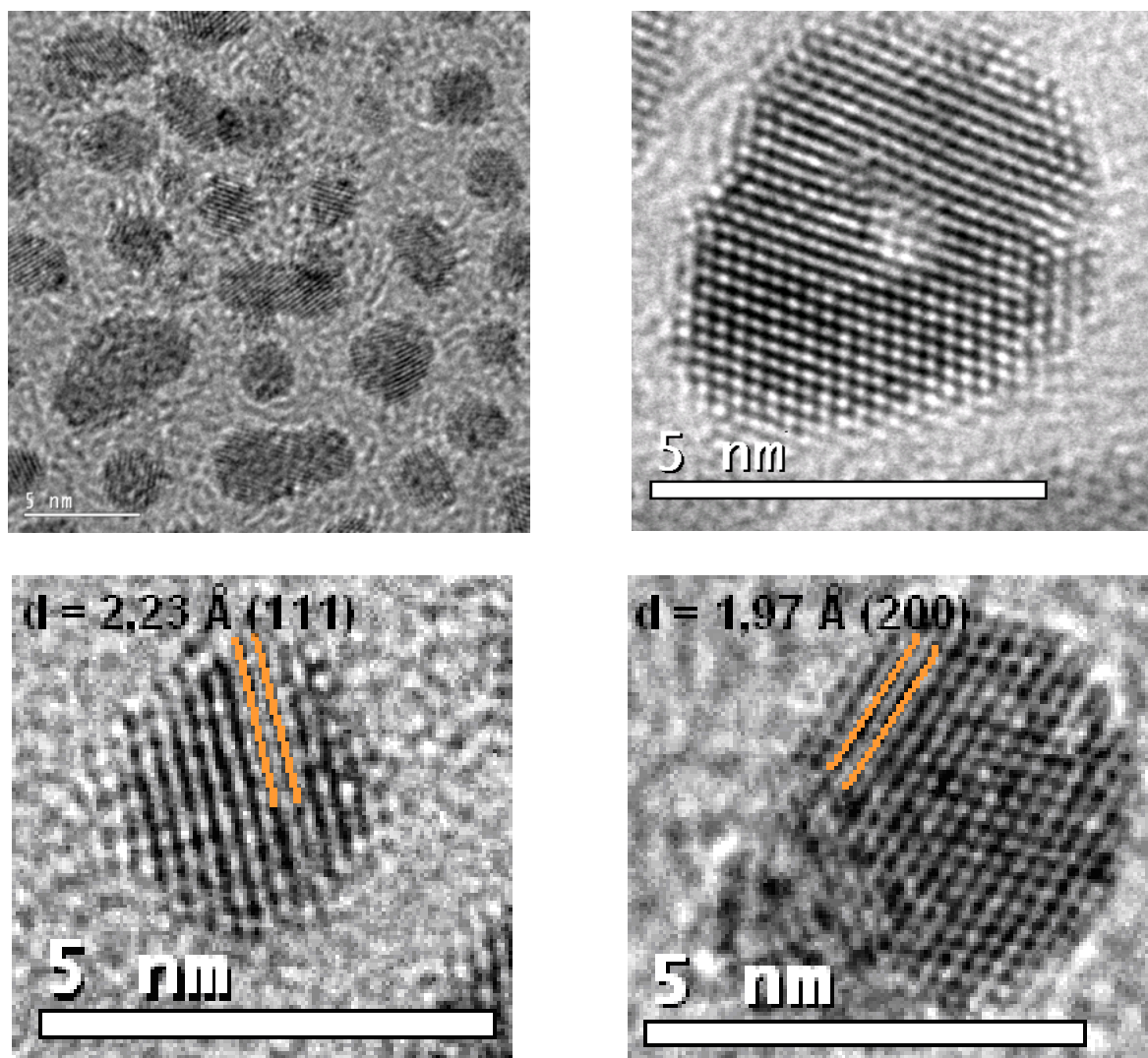
As Figuras 41 e 42 mostram imagens de nanopartículas individuais selecionadas das amostras **ptnp-30**, **ptnp-60** e **ptnp-90** respectivamente. Essas imagens evidenciam a alta cristalinidade das NPs (monocristalinas) de onde podemos identificar os planos atômicos da platina cfc. Na Figura 42, estão destacados os planos atômicos (111) e (200) da platina em duas partículas individuais.

A Figura 43 apresenta imagens selecionadas de algumas nanopartículas encontradas na amostra **ptnp-90**. Ao contrário da maioria das partículas observadas nas outras amostras, estas imagens mostram estruturas com formato alongado, caracterizadas por duas ou mais nanopartículas conectadas através de pescoços. Estes resultados evidenciam o início de um processo de crescimento onde duas ou mais partículas individuais se agregam para iniciar a formação de uma partícula maior. O processo de crescimento foi provavelmente interrompido pela adsorção de moléculas de dodecanotiol na superfície das partículas conectadas. No início da reação de redução do  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  vários núcleos são formados, e começam a crescer. O crescimento é rapidamente interrompido na amostra **ptnp-30**, que resulta nas NPs com menores diâmetros. Se o tempo de adição do dodecanotiol é aumentado (como ocorre na amostra **ptnp-90**), as nanopartículas “desprotegidas” têm mobilidade em solução e podem coalescer, até o momento em que o dodecanotiol é introduzido ao sistema. A imagem na Figura 43a mostra claramente duas nanopartículas no início da coalescência. A Figura 43b mostra duas partículas conectadas compartilhando uma face cristalina, e a Figura 43c mostra uma partícula alongada formada pela agregação de 3 partículas primárias. As imagens presentes na Figura 43 são bastante representativas de estruturas intermediárias formadas entre o início da coalescência e a formação de grandes partículas.

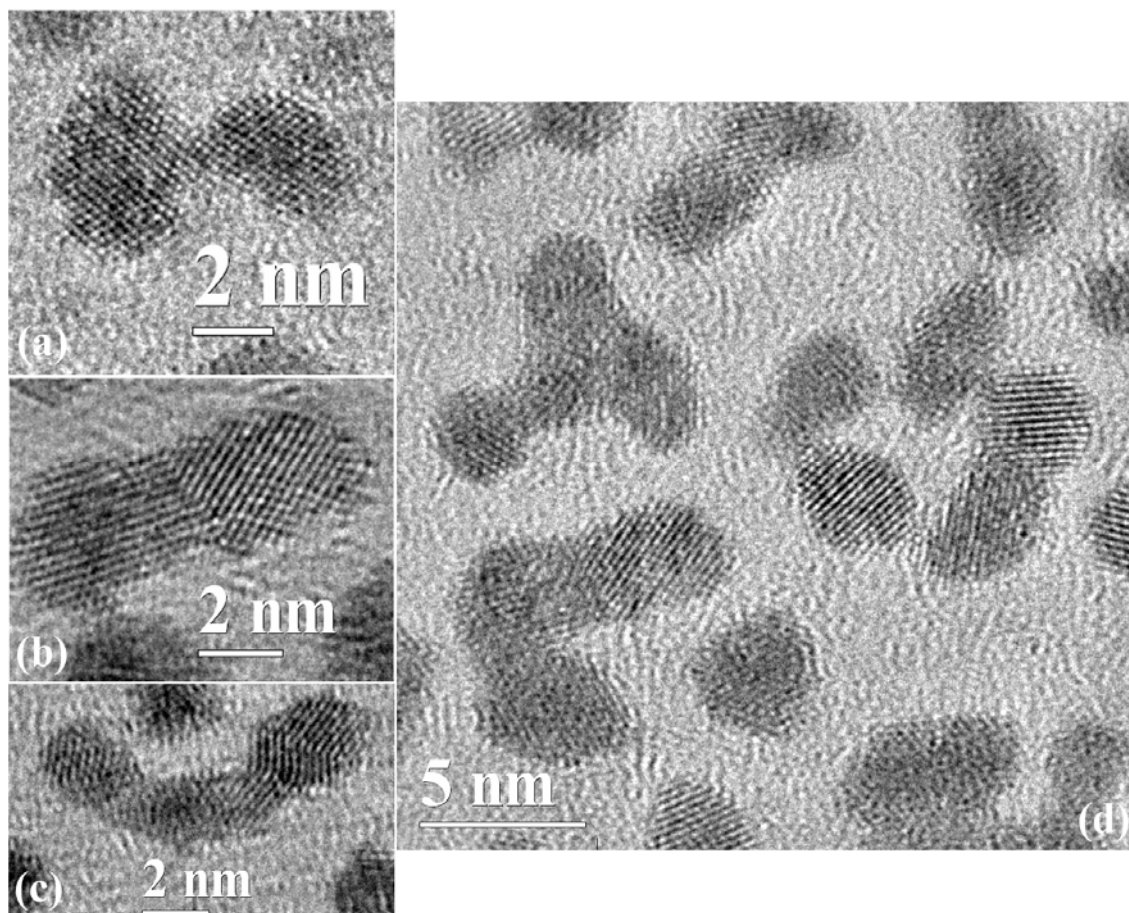


**Figura 41:** Imagens de HRTEM de NPs individuais das amostras **ptnp-30** (a) e **ptnp-60** (b).





**Figura 42:** Imagens de HRTEM de NPs da amostra **ptnp-90**.



**Figura 43:** Imagens de HRTEM da amostra ptnp-90, com detalhes de NPs individuais.

Uma informação relevante para sistemas nanoparticulados é justamente a estimativa do número de átomos presentes em cada partícula, bem como a porcentagem desses átomos na superfície. Podemos estimar o número total de átomos por nanopartículas levando-se em conta os parâmetros da rede cristalina. Sabe-se pelo difratograma de raios X das amostras que o empacotamento de átomos nas NPs é cúbico de face centrada, onde a constante da célula unitária ( $a_0$ ), é igual a 3,933 Å. Se considerarmos que todas as partículas têm formato esférico e o mesmo diâmetro, o número de átomos de Pt envolvidos em cada nanopartícula,  $\langle N \rangle$ , bem como o número de átomos na superfície  $\langle N_{\text{sup}} \rangle$ , pode ser estimado a partir das seguintes equações:<sup>[62]</sup>

$$\langle N \rangle = \frac{4/3 \pi (d/2)^3}{a_0^3/4} \quad (27)$$

$$\langle N_{\text{sup}} \rangle = \frac{4/3 \pi \left\{ (d/2)^3 - \left[ (d - \sqrt{2} a_0)^3 / 2 \right] \right\}}{a_0^3/4} \quad (28)$$

onde  $d$  é o diâmetro da partícula.

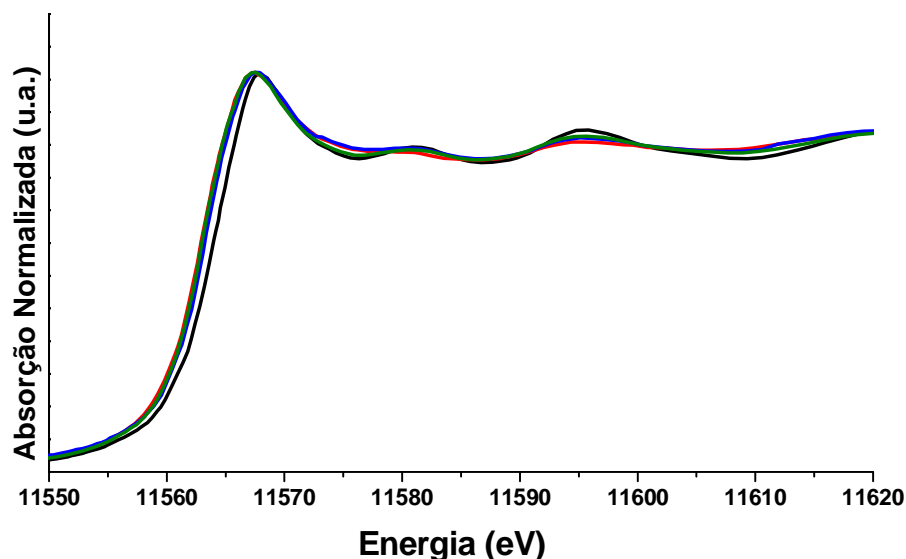
Na Tabela 5 encontram-se sumarizados os valores estimados para o número total de átomos, bem como a porcentagem de átomos na superfície das nanopartículas, para as amostras **ptnp-30**, **ptnp-60** e **ptnp-90**. Estes dados estão muito próximos aos valores encontrados freqüentemente na literatura.<sup>[62]</sup>

**Tablea 5:** Número de átomos por partículas e número de átomos de superfície calculados a partir do diâmetro médio de cada amostra.

<b>NPs</b>	<b><math>d_{\text{médio}}</math> (nm)</b>	<b><math>\langle N \rangle</math></b>	<b><math>\langle N_{\text{sup}} \rangle</math></b>	<b>%Átomos na superfície</b>
<b>ptnp-30s</b>	1,7	170	118	69%
<b>ptnp-60s</b>	2,2	369	214	58%
<b>ptnp-90s</b>	2,3	422	238	56%

As amostras **ptnp-30**, **ptnp-60** e **ptnp-90** foram também estudadas por XAS. Na Figura 44 temos os espectros de absorção de raios X na região de XANES das amostras, onde podemos notar que as linhas brancas observadas em todos os espectros (~11566 eV) são muito parecidas com a da amostra de Pt metálica (*bulk*) usada como referência, corroborando novamente os resultados obtidos pelas técnicas discutidas anteriormente de que platina metálica é o produto das amostras de NPs neste trabalho. Além disso, a linha branca das

amostras de NPs apresenta pequeno alargamento da linha, fato que está relacionado com o efeito dos átomos de superfície das nanopartículas, uma vez que estes apresentam diferentes densidades eletrônicas. Efeito semelhante também foi observado, e discutido, nos espectros de XPS.

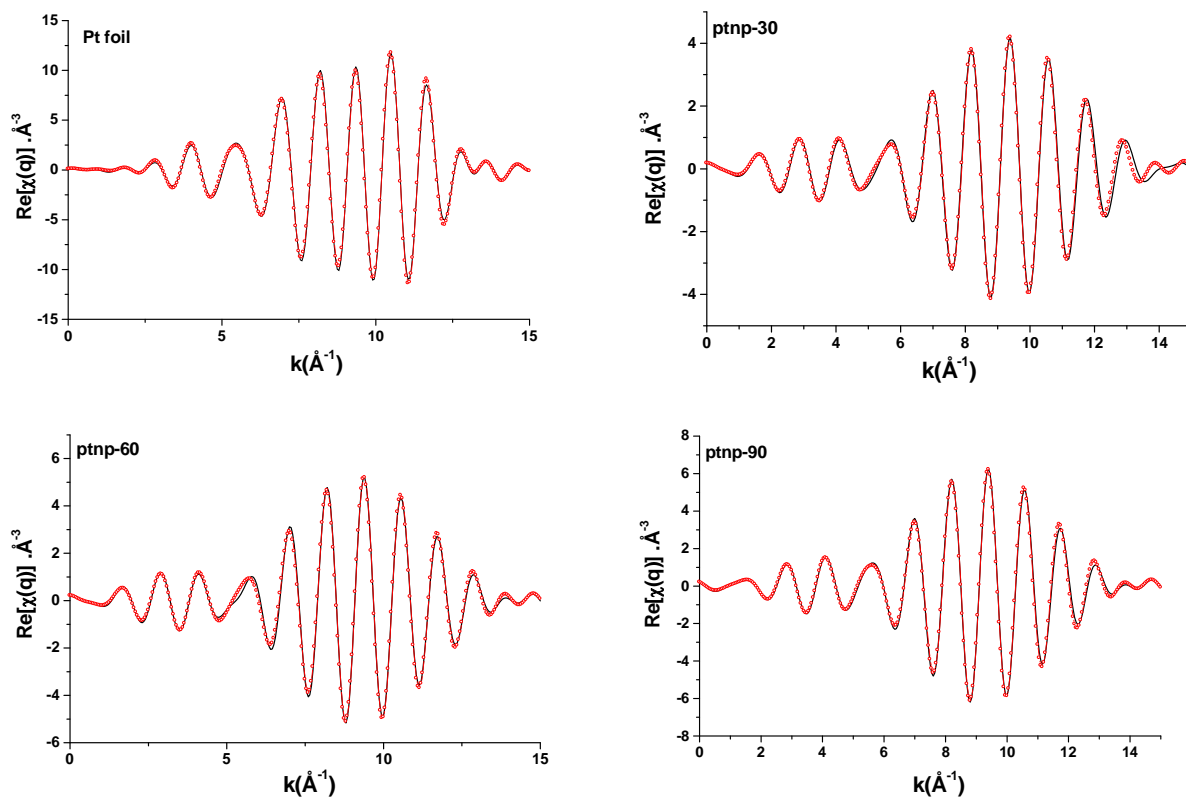


**Figura 44:** Espectro de absorção de raios X na região de XANES: Pt referência (curva em preto) **ptnp-30** (curva em vermelho), **ptnp-60** (curva em azul), **ptnp-90** (curva em verde).

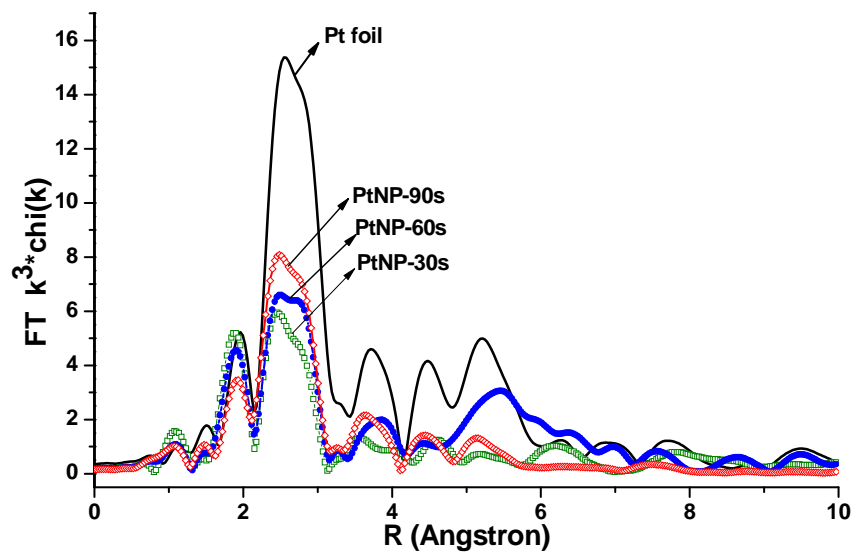
Os dados experimentais de EXAFS das amostras de NPs, bem como da Pt metálica (bulk) usada como referência, foram ajustados utilizando-se o programa Artemis (do pacote IFEFFIT). Os melhores ajustes teóricos, comparados com os dados experimentais, estão ilustrados na Figura 45, e os parâmetros estruturais obtidos através dos ajustes, para cada amostra, estão presentes na Tabela 6. Os espectros de EXAFS de cada amostra foram também submetidos à transformada de Fourier, as curvas obtidas estão presentes na Figura 46.

O pico intenso observado na curva de transformada de Fourier da platina metálica (Figura 46) corresponde ao retroespalhamento devido à primeira camada de coordenação da platina (número de coordenação = 12,  $d_{\text{Pt-Pt}} = 2,771 \text{ \AA}$ ). Nota-se claramente que a amplitude

deste sinal é significativamente diminuído nas amostras de NPs, em comparação com a Pt metálica, decorrente de uma diminuição do número de coordenação, característico de amostras nanoestruturadas. Em nanopartículas, a presença de uma quantidade significativa de átomos superficiais, os quais apresentam ligações incompletas, acarreta em mudanças na camada de coordenação caracterizada pela redução no número de coordenação médio, bem como uma leve contração na distância interatômica. Além disso, é observado também um aumento na desordem estatística das ligações químicas, o que é evidenciado pelo aumento no valor relativo ao fator de Debye-Waller. De acordo com os dados apresentados na Tabela 6, os números de coordenação são reduzidos de 12 (Pt *bulk*) para 6,72, 7,59 e 8,42 para as amostras **ptnp-30**, **ptnp-60** e **ptnp-90**, respectivamente. Esta redução do número de coordenação, portanto, deve ser maior quanto menor o tamanho da partícula. Os dados de EXAFS aqui apresentados corroboram os resultados já discutidos neste trabalho, de que diferentes tamanhos de NPs de platina foram obtidos com os diferentes tempos de adição do dodecanotiol. As nanopartículas de platina apresentam também uma pequena diminuição nas distâncias médias da ligação Pt-Pt, em comparação com a platina *bulk*. Esses resultados estão de acordo com vários trabalhos reportados para diferentes NPs, onde os autores têm atribuindo essa contração do retículo cristalino à maior tensão superficial em partículas nanométricas, devido às ligações incompletas na superfície das NPs.<sup>[150-151,180]</sup> Observa-se também que o aumento no fator de Debye-Waller das NPs é proporcional ao inverso do tamanho medido das mesmas, como esperado.



**Figura 45:** Ajuste experimental/teórico das curvas de EXAFS obtidos através do programa Artemis, ((---) dados experimentais e (---) ajuste teórico).

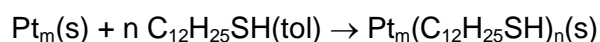
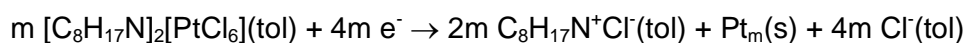
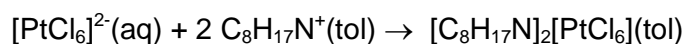


**Figura 46:** Transformada de Fourier obtida dos espectros de EXAFS das amostras das nanopartículas de platina, juntamente com o mesmo tratamento no espectro da Pt *bulk*.

**Tabela 6:** Parâmetros estruturais obtidos a partir dos espectros de EXAFS.

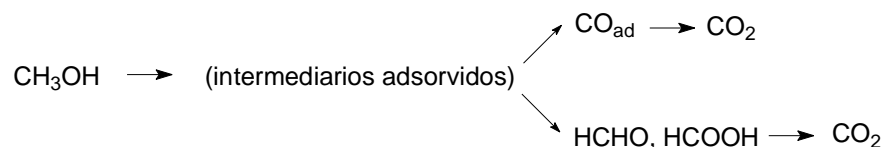
	$E_0$	NC	$r$ (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
<b>Pt foil</b>	$7,75 \times 10^{-3}$	12	2,771	$3,68 \times 10^{-3} \pm 0,0004$
<b>ptnp-30</b>	$7,20 \times 10^{-3}$	$6,72 \pm 0,78$	2,747	$6,26 \times 10^{-3} \pm 0,0008$
<b>ptnp-60</b>	$8,55 \times 10^{-3}$	$7,59 \pm 0,99$	2,758	$5,71 \times 10^{-3} \pm 0,0009$
<b>ptnp-90</b>	$7,57 \times 10^{-3}$	$8,42 \pm 0,79$	2,748	$5,45 \times 10^{-3} \pm 0,0006$

Muitos esforços têm sido voltados para o desenvolvimento de técnicas de síntese que permitam a manipulação do tamanho das nanopartículas através do fino controle dos parâmetros de síntese, e nesse sentido, o método desenvolvido neste trabalho permite esse controle. Os resultados apresentados até aqui evidenciam o sucesso da proposta de síntese de NPs de platina em sistema bifásico, que corresponde a um dos objetivos desse trabalho. As nanopartículas de platina passivadas por dodecanotiol foram obtidas com pequeno tamanho médio, distribuição de tamanho relativamente estreita, alta cristalinidade e boa estabilidade em dispersão. O tamanho médio das nanopartículas aumenta com o tempo de redução, previamente à adição do tiol, com resultados concordantes obtidos pelas técnicas de DRX, DLS, MET e XAS. O processo de obtenção das nanopartículas pode ser sumarizado pelas reações a seguir:



#### 4.1.2 – Estudo eletroquímico da atividade catalítica das nanopartículas

Para se avaliar o real potencial de aplicação das nanopartículas na construção de eletrodos, é necessário fazer um estudo eletroquímico a respeito da eletroatividade catalítica dessas amostras frente à oxidação de alcoóis. Nesse sentido, o metanol tem sido considerado o álcool mais promissor, uma vez que o processo de oxidação é realizado com maior eficiência, quando comparado com os demais alcoóis, devido à baixa complexidade de sua estrutura molecular. Diversos experimentos eletroquímicos têm apresentado evidências que a oxidação completa do metanol a  $\text{CO}_2$  produz alguns intermediários sobre o eletrodo de platina, como CO, ácido fórmico e formaldeído. Assim, o processo de oxidação total consiste de uma série de reações paralelas, as quais estão representadas a seguir:



Nesse sentido, a reação de eletro-oxidação requer um catalisador que possibilite tanto a dissociação das ligações C-H e que também facilite a reação dos intermediários formados a  $\text{CO}_2$ .

O mecanismo de oxidação do metanol apresenta dois aspectos principais: i) a adsorção do metanol sobre os sítios catalíticos favorecidos energeticamente na superfície do eletrodo e ii) a perda seqüencial de prótons para dar origem a uma seqüência de intermediários hydrogenados (os quais apresentam tempo de vida curto) que se convertem em CO adsorvido linearmente.<sup>[180-184]</sup>

Muitos fenômenos ocorrem sobre a superfície do eletrodo, quando se realiza um experimento de eletro-oxidação de um álcool. Para valores menores que 0,35V vs ERH, a



adsorção do metanol é praticamente inibida por hidrogênio adsorvido. Já em potenciais mais elevados, o metanol pode deslocar moléculas de água e ser adsorvido fisicamente na superfície do eletrodo. Para potenciais superiores a 0,6V vs ERH, a dissociação da água produz  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , que por sua vez atua como inibidor da adsorção do metanol. Entretanto, a presença dessa espécie facilita a oxidação do CO adsorvido a  $\text{CO}_2$ .

Além disso, é importante também levar em consideração que a estrutura e morfologia do material catalisador desempenha papel fundamental na atividade eletrocatalítica. Estudos mostram que a eletroatividade catalítica de materiais do tipo Pt/C em soluções ácidas é sensível à estrutura da superfície do metal e que a atividade específica depende também do tamanho das partículas de Pt.

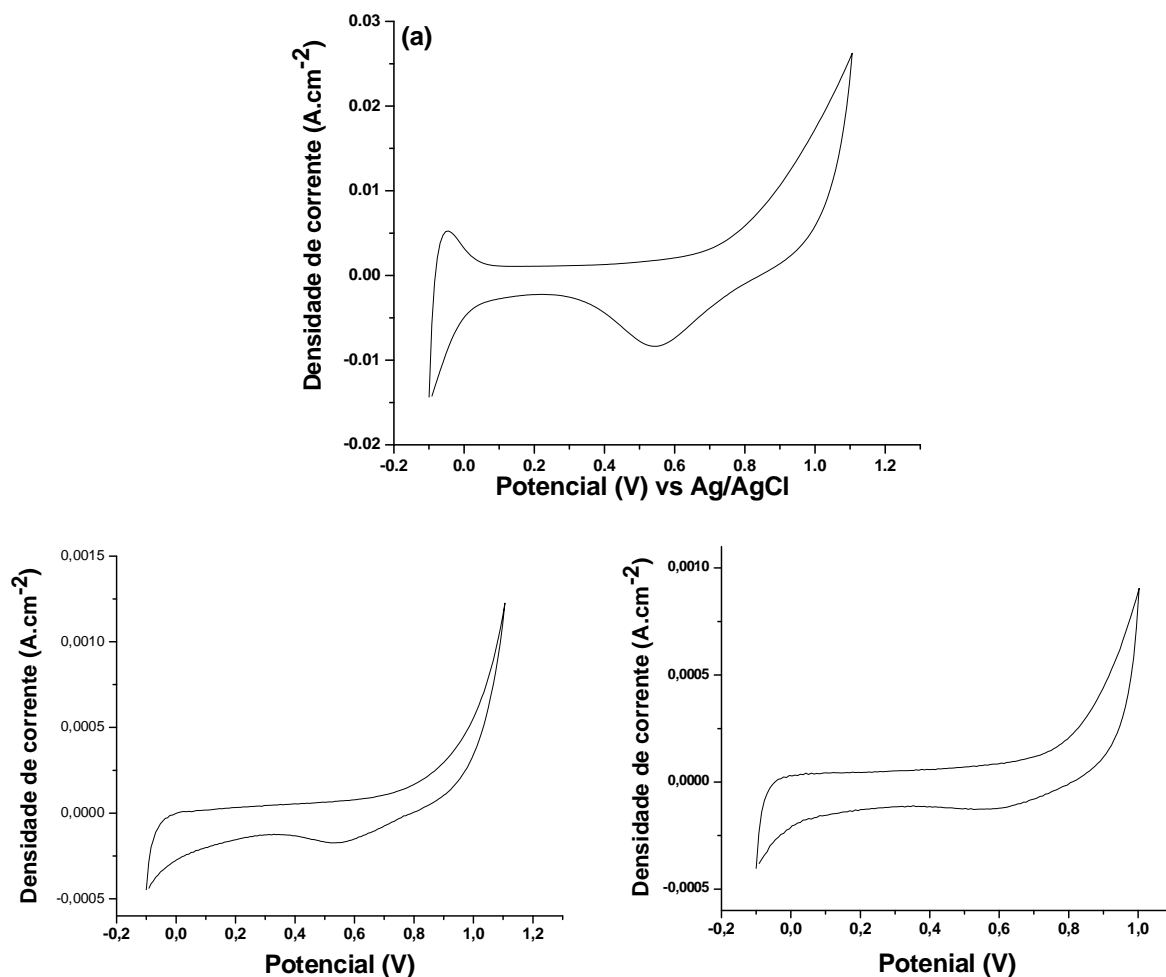
A Figura 47 apresenta as curvas voltamétricas obtidas do eletrodo de trabalho formado pelas amostras **ptnp-90**, **ptnp-60** e **ptnp-30** em solução 0,5 mols.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente em uma janela de potencial de -0,1 a 1,1 V, normalizadas com relação à área do eletrodo. O voltamograma da amostra ptnp-90 apresenta os picos anódico e catódico (devidos à adsorção e desorção o hidrogênio, respectivamente) mais pronunciados. Tanto a densidade de corrente quanto a carga total envolvida nesse processo de adsorção e desorção de hidrogênio estão diretamente relacionados com o número de sítios de Pt disponíveis.<sup>[182-187]</sup>

A área eletricamente ativa dos eletrodos foi estimada a partir da equação:

$$A_{\text{EA}} = \frac{Q_{\text{H}}}{0,21 \cdot m_{\text{cat}}} \quad 29$$

onde  $Q_{\text{H}}$  é a quantidade de carga calculada a partir da integração da curva dos picos de adsorção/desorção de hidrogênio,  $m_{\text{cat}}$  é a massa das nanopartículas (em gramas) utilizada na construção do eletrodo e o valor de 0,21 mC.cm<sup>-2</sup> é a carga necessária para oxidar uma monocamada de hidrogênio na superfície do catalisador metálico. A área ativa encontrada foi de 7,6 g.cm<sup>-2</sup>, 7,1 g.cm<sup>-2</sup> e 48,2 g.cm<sup>-2</sup> para as amostras **ptnp-30**, **ptnp-60** e **ptnp-90**

respectivamente. Esses valores evidenciam que a superfície exposta (eletricamente ativa) das nanopartículas obtidas com 90 segundos de redução é maior quando comparada com as demais amostras estudadas.



**Figura 47:** Voltamogramas cíclicos das amostras **ptnp-90** (a), **ptnp-60** (b) e **ptnp-30** (c) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, com velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

A área superficial específica (S) de cada uma das amostras acima descritas pode ser estimada usando a equação.<sup>[188]</sup>

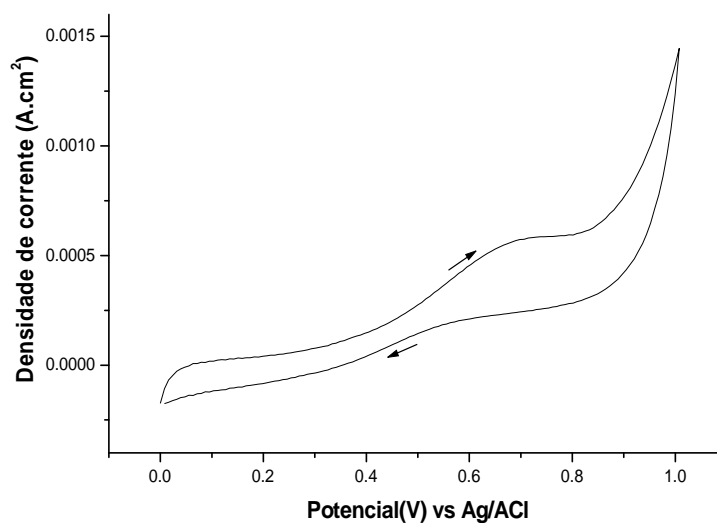
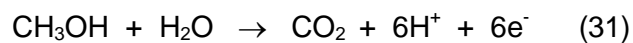
$$S = 6 / (\rho_{Pt} d) = 280 / d \text{ (m}^2\text{/g)} \quad (30)$$

onde  $\rho_{Pt}$  é a densidade da platina ( $21,45 \text{ g.cm}^3$ ) e  $d$  é o diâmetro médio, em nanômetros. Pode-se fazer uma análise comparativa da área superficial total e área eletricamente ativa das amostras de nanopartículas de platina. Os resultados encontram-se sumarizados na Tabela 7, onde temos 4,6%, 5,5% e 39,6% respectivamente para as amostras **ptnp-30**, **ptnp-60** e **ptnp-90**, respectivamente, corroborando os resultados acima discutidos.

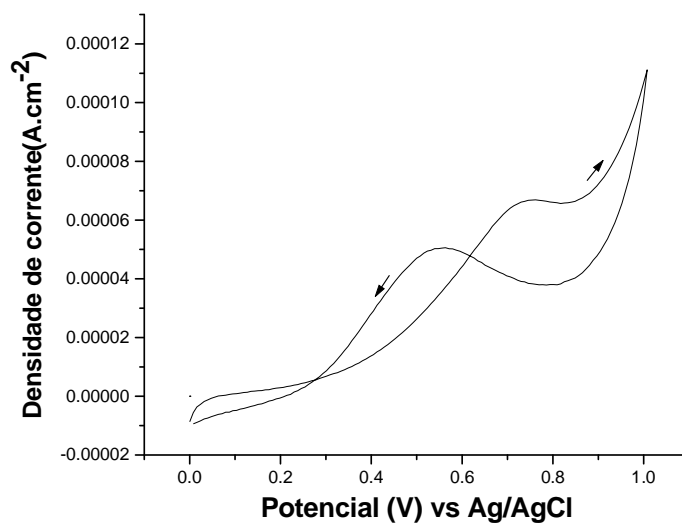
**Tabela 7:** Área específica e área eletricamente ativa dos eletrodos a base de NPs de platina.

<b>Amostra</b>	<b>S (<math>\text{m}^2.\text{g}</math>)</b>	<b>A<sub>EA</sub> (<math>\text{m}^2.\text{g}</math>)</b>	<b>% de sítios ativos</b>
<b>ptnp-30</b>	121,7	7,6	4,6
<b>ptnp-60</b>	127,3	7,1	5,5
<b>ptnp-90</b>	164,7	48,2	39,6

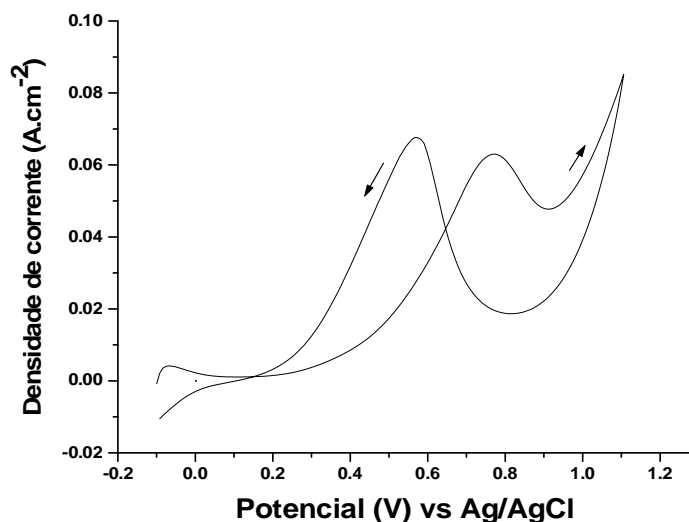
Medidas de voltametria cíclica consistem de uma ferramenta conveniente para se avaliar o processo de eletro-oxidação catalítica do metanol. A atividade catalítica das nanopartículas de platina na oxidação do metanol foi testada através de voltametria cíclica em um eletrólito de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido sulfúrico, na presença de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , utilizando-se uma janela de potencial de -0,1 a 1,1 V. Os voltamogramas resultantes estão presentes nas Figuras 48, 49 e 50. Estes apresentam os picos característicos de oxidação do metanol. O pico presente na direção anódica pode ser atribuído ao processo de oxidação do metanol, e o pico reverso pode ser atribuído à remoção das espécies carbonáceas que não foram completamente oxidadas durante a varredura no sentido anódico. Estas espécies carbonáceas são estruturas lineares do tipo  $\text{Pt}=\text{C}=\text{O}$ , e o acúmulo desta espécie sobre a superfície do catalisador pode levar ao “envenenamento” do mesmo. A reação de eletro-oxidação do metanol pode ser representada da seguinte maneira:



**Figura 48:** Voltamograma cíclico da amostra **ptnp-30** em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> na presença de 1 mol.L<sup>-1</sup> de metanol, com velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.



**Figura 49:** Voltamograma cíclico da amostra **ptnp-60** em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> na presença de 1 mol.L<sup>-1</sup> de metanol, com velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.



**Figura 50:** Voltamograma cíclico da amostra **ptnp-90** em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  na presença de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Como evidenciado pelos voltamogramas apresentados anteriormente, as três amostras de nanopartículas estudadas apresentam atividade frente à eletro-oxidação do metanol. Através da relação entre as intensidades dos picos anódico ( $I_f$ ) e anódico reverso ( $I_b$ ) podemos analisar comparativamente a real atividade catalítica das três amostras. A razão  $I_f/I_b$  pode ser usada para se avaliar a tolerância do eletrodo ao acúmulo de espécies carbonáceas que não foram completamente oxidadas, adsorvidas na superfície do eletrodo, uma vez que isso pode levar ao envenenamento do catalisador, comprometendo sua atividade catalítica. Encontramos os valores de 0,6 tanto para a amostra **ptnp-90** e **ptnp-60**. Já no caso da amostra **ptnp-30** essa relação foi de 1,7. Esses resultados podem ser interpretados da seguinte maneira: nos voltamogramas das amostras **ptnp-60** e **ptnp-90**, pela maior densidade de corrente apresentada pelos picos, podemos dizer que uma maior quantidade de metanol está sendo oxidada, e em consequência disso, ocorre um maior acúmulo de espécies não oxidadas na superfície do eletrodo, fato esse que reflete no valor da relação  $I_f/I_b$  encontrado para estas amostras. Entretanto, no voltamograma da amostra **ptnp-30** a presença dos picos com baixos valores de densidade de corrente nos levam a concluir que neste caso, uma

menor quantidade de metanol está sendo oxidada, e por essa razão, o acúmulo de espécies carbonáceas que não foram completamente oxidadas é menor, levando a um elevado valor de  $I_f/I_b$ .<sup>[186,187]</sup>

A densidade de corrente do pico anódico pode ser utilizada para estimar a capacidade catalítica o eletrodo. Este valor é de  $63 \text{ mA.cm}^{-2}$  para a amostra **ptnp-90**, e de apenas  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  para a amostra **ptnp-60**. O valor de  $63 \text{ mA.cm}^{-2}$  é comparável aos melhores resultados presentes na literatura. Como o tamanho das partículas nas amostras **ptnp-90** e **ptnp-60** é comparável (2,2 e 2,4 nm), esta diferença não pode ser relacionada ao tamanho, e sim ao número de sítios ativos em cada amostra. Os valores da área eletricamente ativa, Tabela 7, estão em concordância com esses resultados. A amostra **ptnp-90**, que apresenta maior quantidade de sítios ativos de platina, disponíveis para catalise, apresentou os melhores resultados frente à oxidação eletroquímica do metanol.

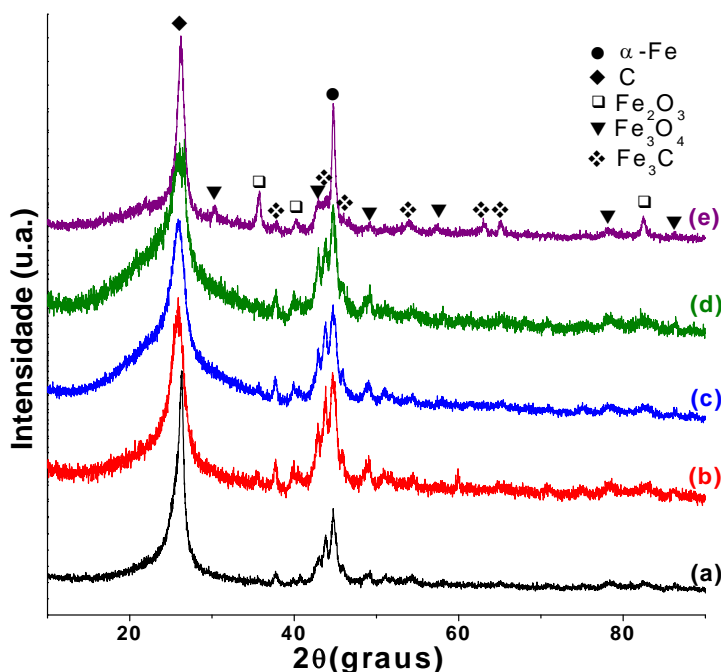
A próxima etapa do trabalho visou a utilização das NPs de Pt na tentativa de obtenção de nanocompósitos com diferentes estruturas de carbono, uma vez que estes apresentam elevado potencial de aplicação como catalisadores em células a combustível. Para esta etapa do trabalho, dentre as três amostras de nanopartículas que apresentaram maior estabilidade, aquela obtida após 90 segundos de redução (ptnp-90) foi selecionada para ser utilizada na obtenção dos compósitos, uma vez que apresenta maior atividade catalítica frente às demais.

## 4.2 – Pirólise de spray de dispersões das NPs em benzeno e em soluções de ferroceno.

A pirólise de soluções de ferroceno consiste de um método já bastante utilizado para obtenção de nanotubos de carbono de camadas múltiplas.<sup>[111]</sup> A proposta de se adicionar as NPs de platina recém sintetizadas à solução de ferroceno em benzeno está baseada na

possibilidade de obtenção dos nanotubos de carbono decorados com as nanopartículas de platina, em uma única etapa. Como já mencionado, a grande maioria dos trabalhos publicados a respeito da obtenção de nanotubos decorados com nanopartículas de platina apresenta rotas sintéticas em várias etapas.

As primeiras sínteses realizadas buscaram um estudo da melhor relação Pt/Ferroceno, visando a obtenção de amostras com as melhores características frente à sua utilização como catalisador na eletro-oxidação de alcoóis. Assim, três diferentes relações molares Pt/Ferroceno foram estudadas: 1:200, 1:100 e 1:60, (**C/PtFe-1**, **C/PtFe-2** e **C/PtFe-3**, respectivamente) com temperatura de pirólise de 900°C, e uma amostra de razão Pt:Fe 1:60 pirolisada à 700°C, como descrito na Tabela 1. Os difratogramas de raios X das quatro diferentes amostras apresentam os picos referentes a carbono grafítico, ferro metálico, óxidos de ferro (magnetita e hematita) e carbeto de ferro, como apresentado na Figura 51, juntamente com o difratograma do material obtido nas mesmas condições, entretanto na ausência das nanopartículas de platina. A platina metálica presente em baixa intensidade nessas amostras apresenta picos que coincidem com picos referentes às espécies de óxidos de ferro, o que dificulta sua identificação por DRX. Todos os difratogramas apresentados na Figura 51 apresentam o pico referente à distância interplanar dos planos (002) característico de estruturas gráficas. A presença desse pico representa um indício da formação dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas em todas as amostras, uma vez que a distância entre as camadas concêntricas do grafeno presentes nos nanotubos é de 0,34 nm, valor muito próximo da distância entre os planos do grafite que é de 0,335 nm. É possível observar ainda, que o pico (002) nas amostras obtidas com as NPs (Figura 51 b-e) apresenta-se mais alargado e ligeiramente deslocamento para menores valores de  $2\theta$ . Esse comportamento sugere a formação de amostras com menor grau de organização, quando comparado com as amostras obtidas na ausência das NPs (Figura 51-a).



**Figura 51:** Difratogramas de raios X dos materiais obtidos da pirólise de *spray* da solução de ferroceno contendo as nanopartículas de platina: (a) **NTC**, (b) **C/PtFe-1**, (c) **C/PtFe-2**, (d) **C/PtFe-3**, (e) **C/PtFe-4**.

Foram também realizadas medidas de espectroscopia Raman dessas amostras. Esta técnica consiste de uma poderosa ferramenta na caracterização de materiais a base de carbono. Os espectros revelam informações de extrema importância referentes às características estruturais do material em estudo. As bandas mais características, que aparecem em todos os materiais à base de carbono com hibridização  $sp^2$ , são as bandas D e G, que trazem informações de extrema importância a respeito das características estruturais da amostra, podendo variar a posição, largura e intensidade. A banda G em aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de estiramento C-C dessas estruturas. Esta banda tem como característica uma alta intensidade e largura estreita de linha. Em geral, esta banda apresenta-se mais alargada e se desloca para maiores números de onda com a diminuição do grau de grafitação da amostra. A outra banda, localizada em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$ , conhecida por banda D, é uma banda proibida e sua presença está relacionada à quebra da regra de



seleção devido à presença de defeitos estruturais ou a tamanhos muito reduzidos de partículas (efeito de borda). Esta banda representa um indicativo do grau de desordem estrutural da amostra, sendo que sua intensidade e largura variam com o grau de desordem do material estudado.<sup>[97-100]</sup>

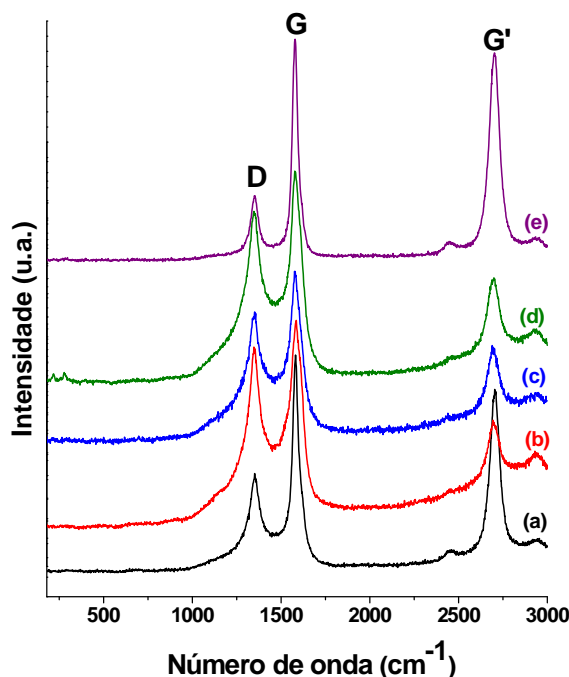
O grau de organização em amostras a base de carbono é geralmente expresso pela razão das áreas das bandas D e G,  $I_D/I_G$ . Assim, quanto menor o valor de  $I_D/I_G$ , maior o grau de organização da amostra. Outra banda comum nos espectros de materiais grafíticos aparece na região aproximada de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , e é conhecida como banda G'. Trata-se de um modo de espalhamento de segunda ordem e está diretamente relacionada à organização estrutural no plano bidimensional.<sup>[97-100]</sup> Esta banda apresenta-se de maneira bastante simétrica e intensa para o grafeno, e no caso dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas, apresenta um pequeno deslocamento para números de onda inferiores a  $2700\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros Raman das amostras **C/PtFe-1**, **C/PtFe-2**, **C/PtFe-3** e **C/PtFe-4**, juntamente com o espectro da amostra NTC sem as NPs de platina, estão apresentados na Figura 52. Nestes espectros observamos as bandas D, G e G', acima descritas, o que é um forte indício da formação de materiais grafíticos nestas amostras, podendo ser referente à presença de nanotubos de carbono de camadas múltiplas, corroborando os resultados de DRX discutidos anteriormente.

Analisando os espectros de maneira comparativa ao espectro da amostra obtida na ausência das nanopartículas de platina, observamos um alargamento da banda D, bem como o aumento significativo da sua intensidade, nos espectros das amostras **C/PtFe-1**, **C/PtFe-2**, **C/PtFe-3**. Nota-se um aumento na relação  $I_D/I_G$ , Tabela 8, com o aumento da quantidade inicial de NPs de platina no meio, indicando que nas condições de pirólise adotadas, a presença das NPs de platina tende a fazer com que o material carbonáceo resultante da pirólise seja menos organizado estruturalmente. Esta conclusão será corroborada pelos dados de MET, que serão apresentados a seguir.

A influência da temperatura nestes processos pode ser verificada ao compararmos os espectros das duas amostras contendo a mesma (e maior) quantidade inicial de NPs de platina, mas pirolisadas a 700°C e 900°C (**C/PtFe-3** e **C/PtFe-4**). Nota-se que na temperatura de 700°C, o valor de  $I_D/I_G$  é o menor encontrado ( $I_D/I_G = 0,40$ , amostra **C/PtFe-4**).

Já é bem conhecido que a síntese de nanotubos de carbono baseada na decomposição catalítica de hidrocarboneto pode ser moldada de acordo com as condições experimentais. Sendo assim, a adição das NPs de Pt durante a etapa de síntese levou à formação de materiais com menor grau de grafitização, sendo que um estudo da influência das demais variáveis de síntese como temperatura e tempo de pirólise, bem como as concentrações molares das espécies envolvidas, pode conduzir a amostras com características distintas.



**Tabela 8:** Relações  $I_D/I_G$  dos espectros Raman presentes na Figura 52.

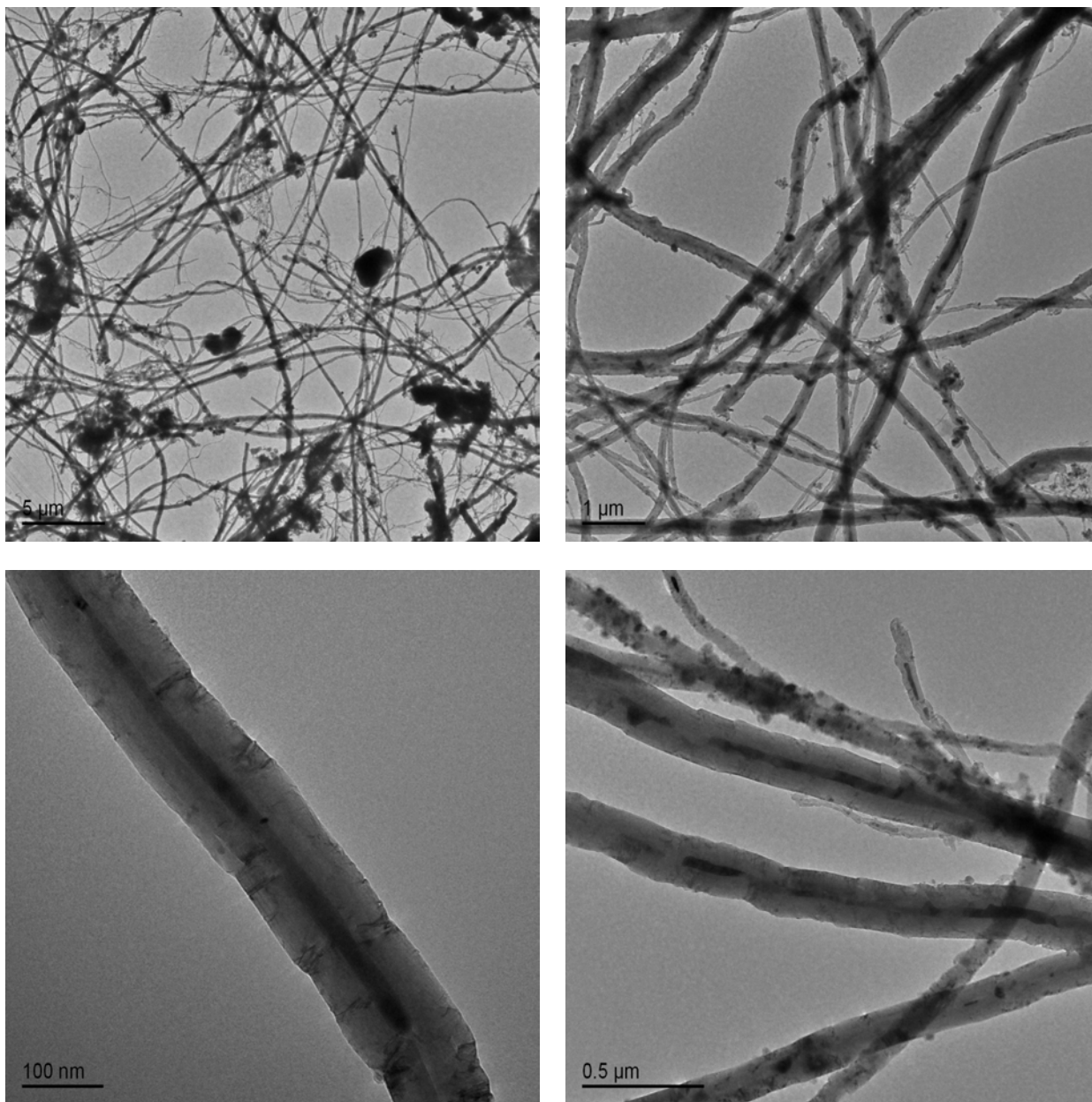
Amostra	$I_D/I_G$
CNT	0,54
C/PtFe-1	0,69
C/PtFe-2	0,83
C/PtFe-3	0,90
C/PtFe-4	0,40

**Figura 52:** Espectros Raman dos materiais obtidos pela pirólise de *spray* das soluções de ferroceno contendo as nanopartículas de platina: (a) **NTC**, (b) **C/PtFe-1**, (c) **C/PtFe-2**, (d) **C/PtFe-3**, (e) **C/PtFe-4**.

Na Figura 53 estão presentes as imagens de MET da amostra de NTC obtidos pela pirólise da solução de ferroceno, sem as nanopartículas de platina. Nessas imagens, observamos muitos nanotubos de carbono, todos de camadas múltiplas, juntamente com alguns fragmentos de outras estruturas de carbono ou de partículas de um material de maior contraste. Podemos observar ainda nessas imagens que os nanotubos são bastante longos, com diâmetros variados, e a maioria contendo suas cavidades preenchidas com um material de maior contraste, (óxido de ferro, ferro metálico).

As imagens de MET obtidas das amostras **C/PtFe-1**, **C/PtFe-2**, **C/PtFe-3** e **C/PtFe-4** apresentam características distintas quando comparadas com as imagens da amostra descrita anteriormente. Na Figura 54 estão presentes as imagens de MET da amostra **C/PtFe-1**, que é a amostra obtida com a menor relação molar Pt/Fe. Observamos a presença de nanotubos de carbono, bastante defeituosos, além de outras formas de carbono amorfo. Nessas imagens, também é possível observar a presença de uma grande quantidade de partículas dispersas com maior contraste. A maioria dessas partículas apresenta-se aproximadamente esféricas e aleatoriamente distribuídas pela amostra. Estas podem ser atribuídas à presença das nanopartículas de platina. Entretanto a hipótese dessas partículas serem constituídas de óxido de ferro ou ferro metálico não pode ser descartada, apesar de essas espécies apresentarem características morfológicas diferentes.

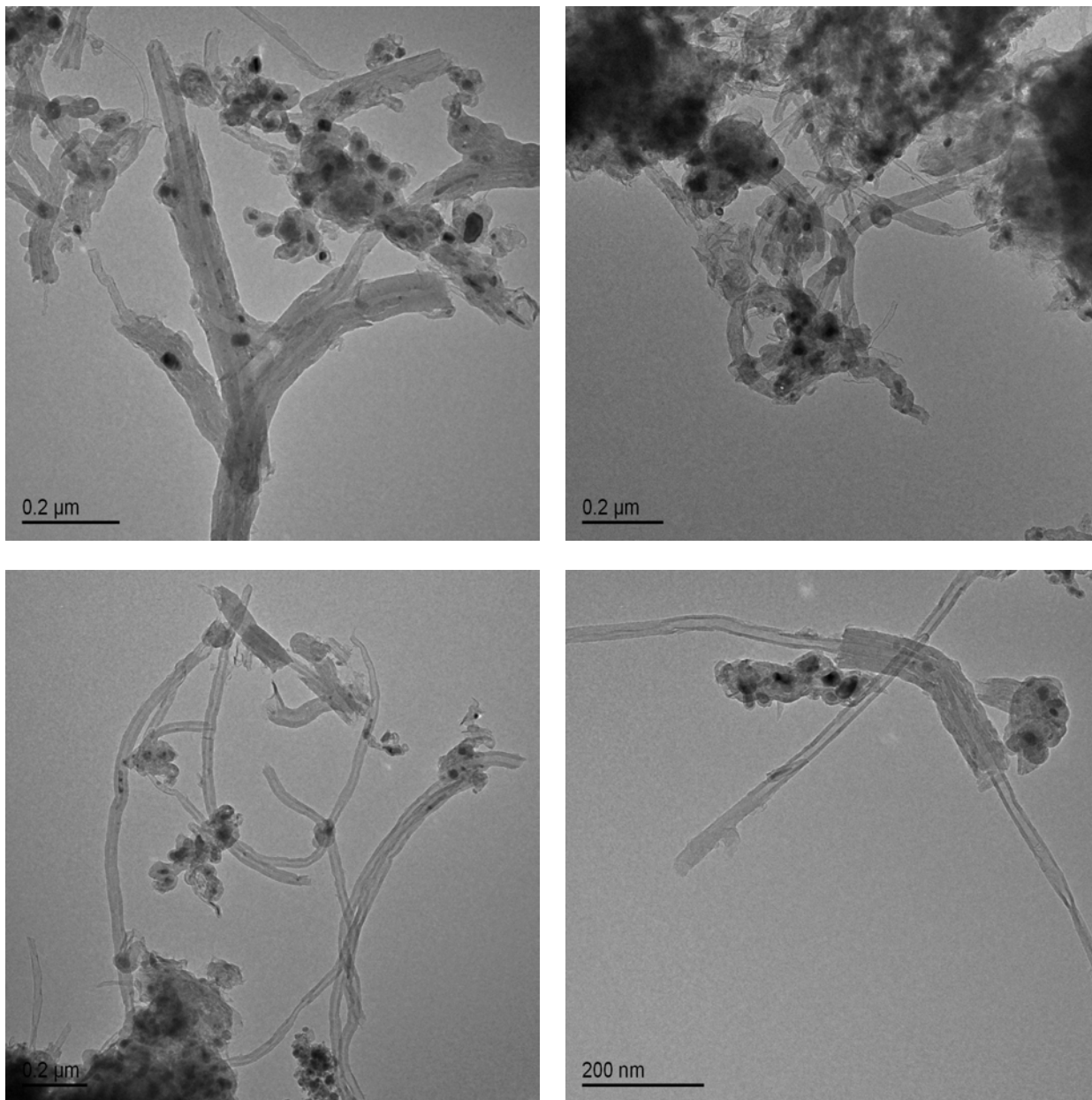
A Figura 55 apresenta as imagens da amostra **C/PtFe-2**, onde observamos a presença de nanotubos (que se apresentam bastante defeituosos), de estruturas alongadas de carbono, na forma de bastão, além das demais formas de carbono amorfo. De maneira similar ao observado na amostra **C/PtFe-1**, estão presentes nessas imagens partículas de maior contraste, homogêneas e aproximadamente esféricas, que podem estar relacionadas com a presença das NPs de platina. Observamos claramente a presença dessas partículas menores, bem como aglomerados maiores, também de maior contraste.



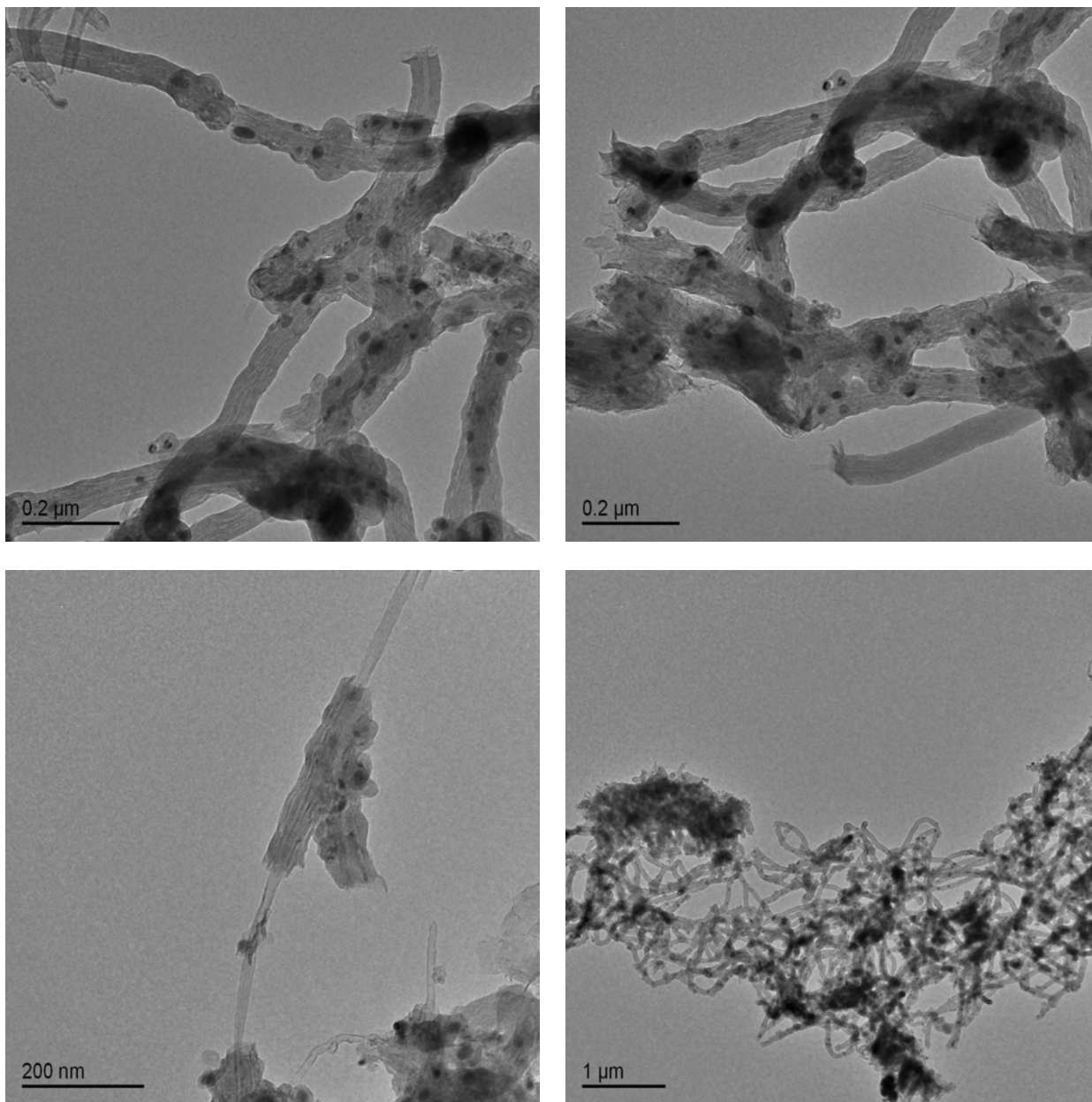
**Figura 53:** Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de NTC.

Já nas imagens da amostra **C/PtFe-3**, Figura 56, obtidas com a maior relação molar Pt/Fe, observamos apenas a formação do material carbonáceo alongado, na forma de bastão. Uma observação adicional a respeito dessa estrutura, observada nessas imagens é que este material apresenta certa organização em camadas. A formação de nanotubos não foi observada nessa amostra. Nessas imagens também observamos a presença de partículas

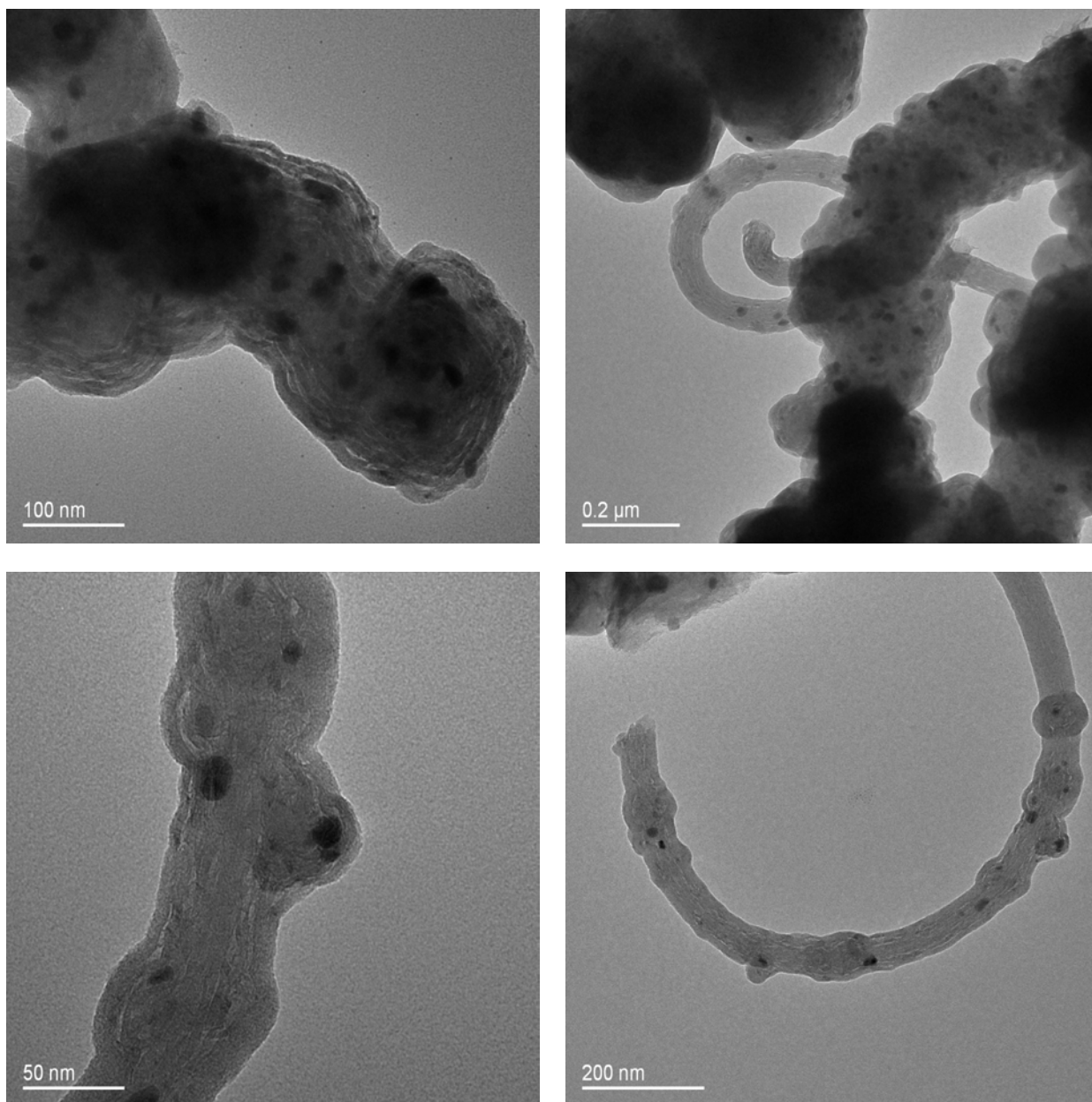
dispersas no material, de maneira muito semelhante às observadas nas amostras descritas anteriormente.



**Figura 54:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de **C/PtFe-1**.



**Figura 55:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de **C/PtFe-2**.



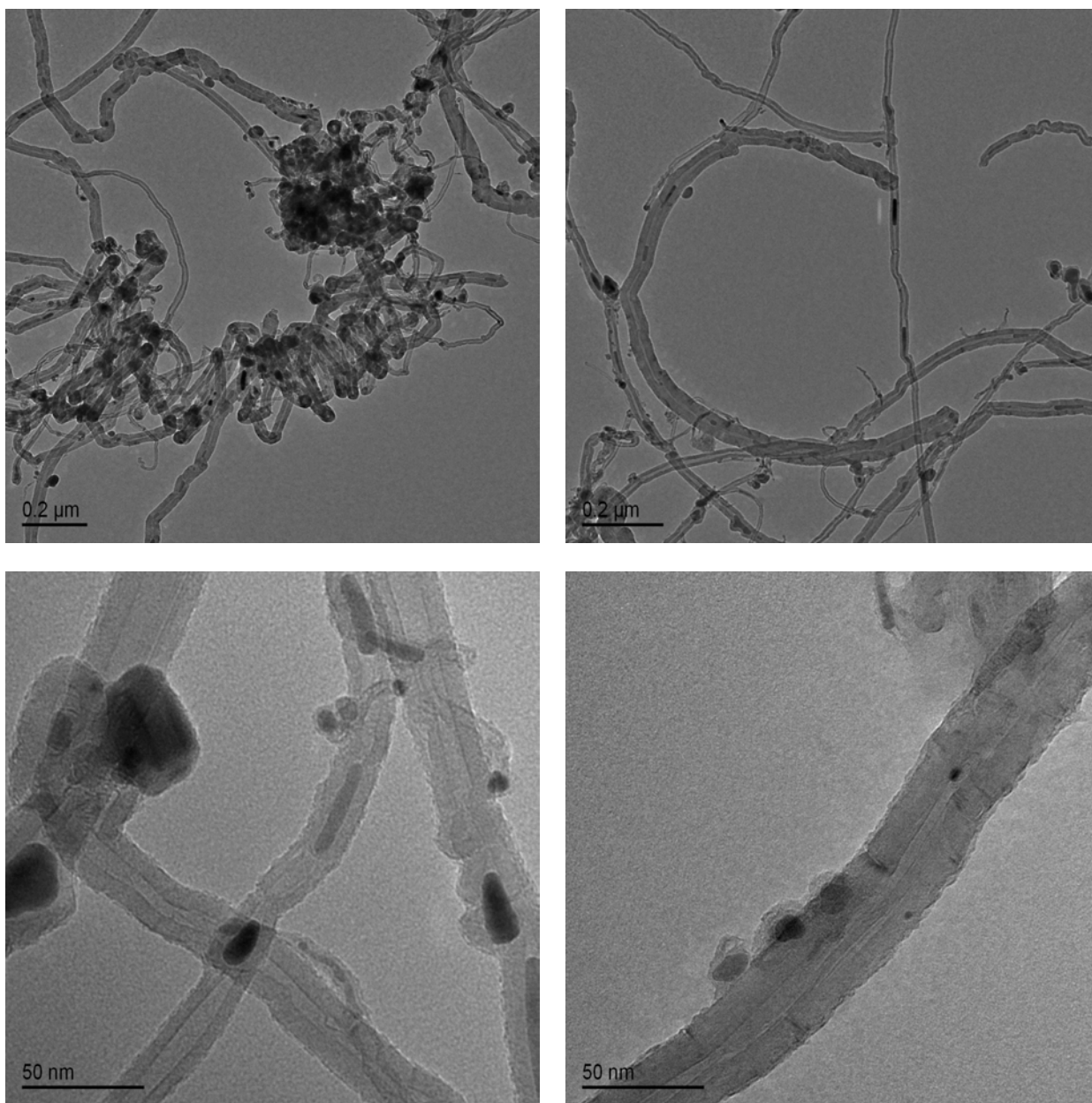
**Figura 56:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de **C/PtFe-3**.

Uma análise das imagens apresentadas nas Figuras 54, 55 e 56 confirma os resultados anteriormente discutidos por DRX e espectroscopia Raman, ou seja, nanotubos menos organizados são obtidos com maiores quantidades de Pt na solução precursora. Já é conhecido de estudos anteriormente realizados no nosso grupo de pesquisa que a metodologia de síntese proposta para a obtenção dos nanotubos de carbono é bastante

sensível a variações nas condições de síntese. Nesse caso, a presença das NPs de platina claramente induz à formação de nanotubos de carbono defeituosos (quando a platina está presente em menor concentração). Quando se aumentou a concentração das NPs, as amostras foram obtidas com maior grau de desordem, sendo que a amostra **C/PtFe-3** (a que tem maior concentração das NPs), não apresenta indícios da formação de nanotubos de carbono.

Com essa informação em mente, a síntese com maior concentração das NPs foi repetida, entretanto com temperatura de pirólise de 700°C. Na Figura 57 encontram-se as imagens de MET da amostra **C/PtFe-4**. Nessas imagens nós observamos claramente a presença de uma grande quantidade de nanotubos, o que não foi possível nas amostras anteriores **C/PtFe-1**, **C/PtFe-2** e **C/PtFe-3**. Apesar de presentes em grande quantidade, estes nanotubos apresentam defeitos, e notamos também, em menor quantidade, a presença de carbono amorfo. De maneira análoga às amostras anteriormente descritas, essas imagens exibem uma grande quantidade de partículas aleatoriamente dispersas pela amostra, e confirmam que a forma estrutural das amostras obtidas por decomposição catalítica de hidrocarbonetos é fortemente afetada pela variação nos parâmetros de síntese. É bem conhecida em trabalhos anteriores do grupo,<sup>[101]</sup> que se partindo somente de soluções de ferroceno, a melhor temperatura de formação de nanotubos é a de 900 °C. Entretanto, na presença das NPs de platina no meio, a temperatura de 700 °C produziu amostras mais homogêneas e melhor estruturadas.





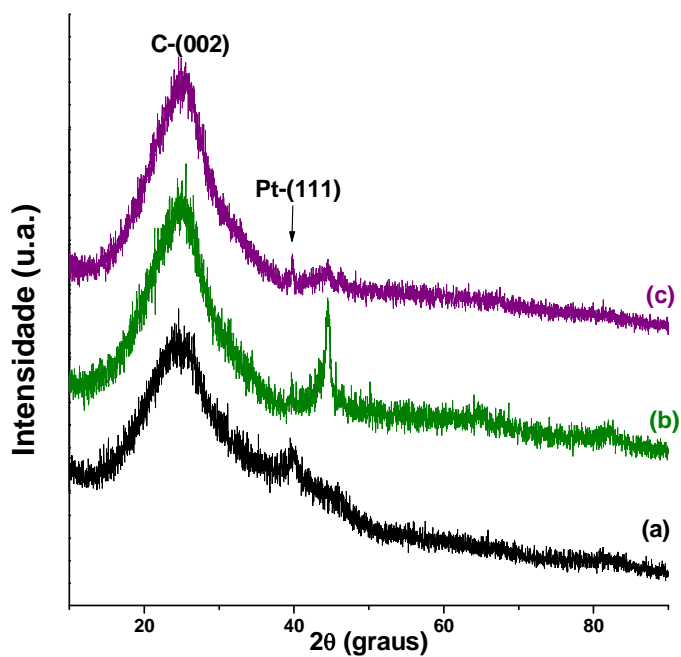
**Figura 57:** Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de **C/PtFe-4**.

Nessa etapa foram também realizadas sínteses baseadas na pirólise de *spray* de dispersões das nanopartículas de platina em benzeno, na ausência do ferroceno. Nesse sentido, foram obtidas duas amostras com diferentes concentrações da dispersão de nanopartículas. Essas amostras foram também caracterizadas por difratometria de raios X e Raman, além da microscopia eletrônica de transmissão.

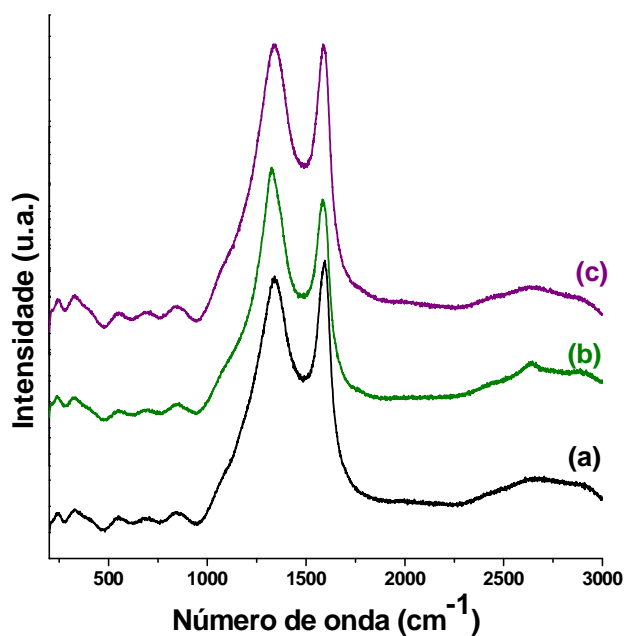
Na Figura 58 estão presentes os difratogramas dessas amostras, juntamente com o difratograma da amostra comercial **Pt/C** (Aldrich), utilizada como catalisador em células a combustível, a qual apresenta 5% (m/m) de platina. Os difratogramas apresentam os picos referentes à platina metálica, além do pico (002) de estrutura tipo gráfica desordenada (caracterizado pelo pico extremamente largo e  $d_{002}$  muito superior que a observada para o grafite). No difratograma da amostra **C/Pt-1** observamos ainda a presença de um pico pronunciado em  $2\theta = 44$ , cuja atribuição ainda não foi realizada. Analisando comparativamente os difratogramas das amostras com o difratograma do **Pt/C** comercial, notamos que estes apresentam-se muito semelhantes.

Os espectros Raman dessas amostras, juntamente com a amostra **Pt/C** comercial, Figura 59, apresentam somente as bandas D e G, sendo estes espectros característicos de carbono amorfo. Os valores de  $I_D/I_G$  são 1,21 e 1,31 e 2,60 para as amostras **C/Pt-1**, **C/Pt-2** e **Pt/C** comercial, respectivamente.

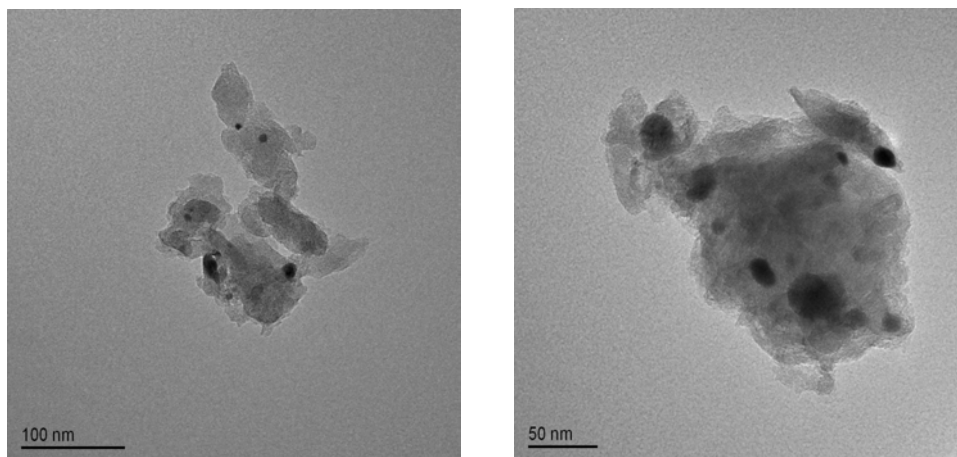
Nas Figuras 60 e 61 estão presentes as imagens das amostras **C/Pt-1** e **C/Pt-2**, onde podemos observar a formação de uma massa de carbono amorfo, com a presença de pontos escuros, de maior contraste, atribuídos à presença das nanopartículas de platina. Nas imagens de MET da amostra **C/Pt** comercial, Figura 62, podemos notar claramente que estas se apresentam muito semelhante às imagens das amostras obtidas nesta etapa do trabalho, corroborando os resultados discutidos anteriormente, no que diz respeito à semelhança das amostras obtidas pela pirólise das dispersões das NPs de platina em benzeno com a amostra comercial.



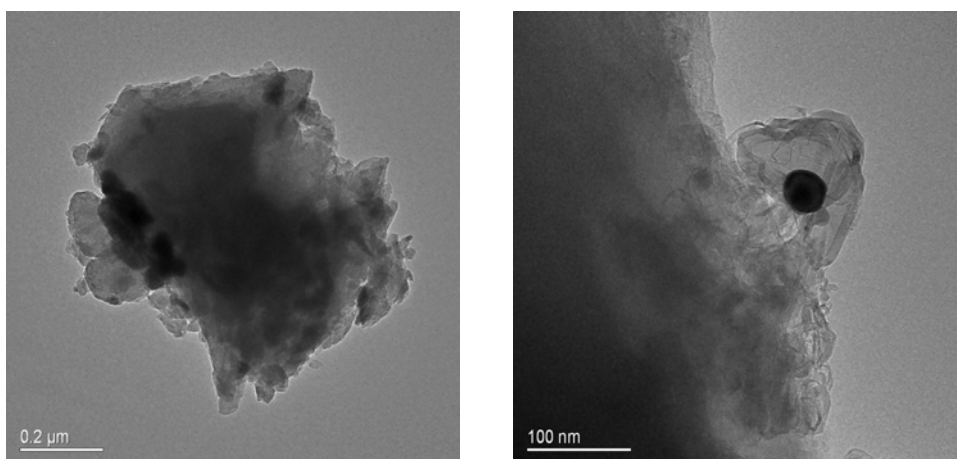
**Figura 58:** Difrátogramas de raios X da amostra **C/Pt** comercial (a) e das amostras **C/Pt-1** (b) e **C/Pt-2** (c).



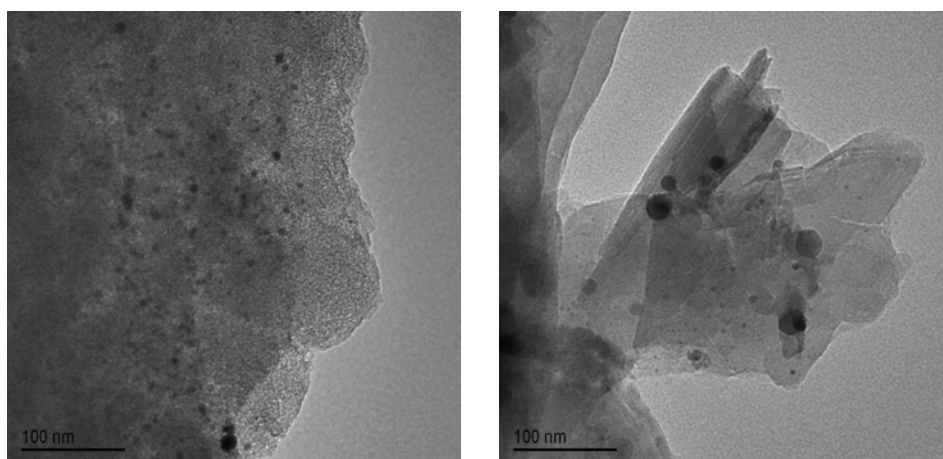
**Figura 59:** Espectros Raman da amostra **C/Pt** comercial (a) e das amostras **C/Pt-1** (b) e **C/Pt-2** (c).



**Figura 60:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra **C/Pt-1**.



**Figura 61:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra **C/Pt-1**



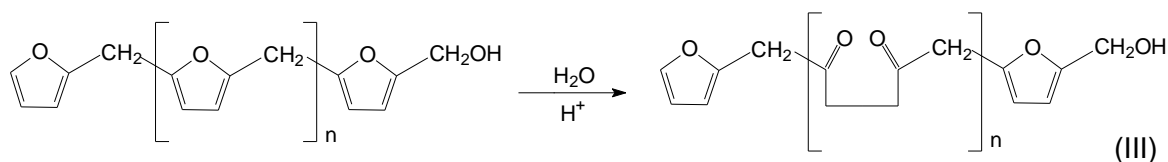
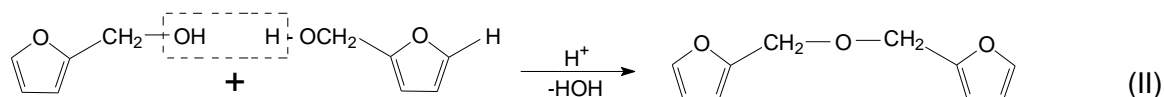
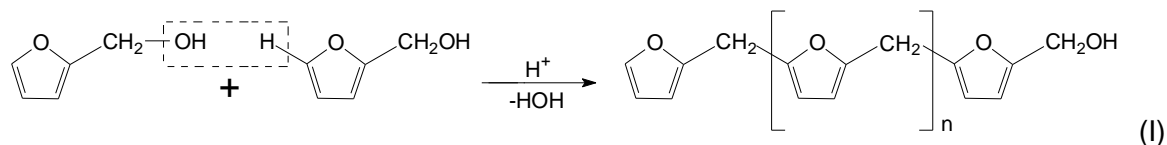
**Figura 62:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra **C/Pt** comercial.

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho indicam que a pirólise das dispersões das nanopartículas em benzeno levou à formação de um material a base de carbono, e contendo pequena quantidade de platina.

#### **4.3 - Pirólise de dispersões das NPs de platina em poliálcool furfurílico (PFA)**

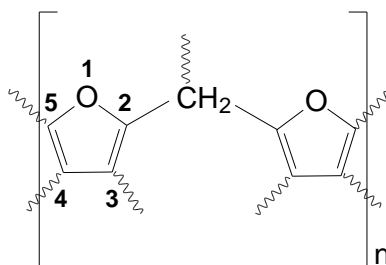
Outra rota de síntese para obtenção dos materiais Pt/C proposta neste trabalho foi a pirólise, em atmosfera inerte, de dispersões das nanopartículas de platina em poliálcool furfurílico. Materiais a base de carbono podem ser preparados a partir da degradação térmica de diferentes precursores poliméricos, tais como o poliálcool furfurílico. As resinas derivadas do álcool furfurílico (FA) representam uma das classes de polímeros mais importantes da série dos furanos em termos de produção e aplicação industrial.<sup>[189,190]</sup>

O poliálcool furfurílico (PFA) é uma resina produzida através da polimerização do álcool furfurílico, iniciada por aquecimento ou catálise ácida. A etapa inicial do mecanismo de polimerização do FA é marcada pela formação de uma cadeia polimérica linear, Figura 63. Esta etapa consiste na condensação de um grupamento hidroxila de uma molécula de FA com um hidrogênio  $\alpha$  de outra molécula, eliminando água. Estudos envolvendo a reação de polimerização do FA revelam que o produto formado nesta etapa é constituído de uma mistura complexa contendo várias espécies, como o éter di-furfurílico, Figura 63(II), grupamentos dicetonas, Figura 63(III) e outros oligômeros de baixa massa molar<sup>[189,190]</sup>.



**Figura 63:** Produtos da primeira etapa da reação de polimerização do álcool furfúrico.

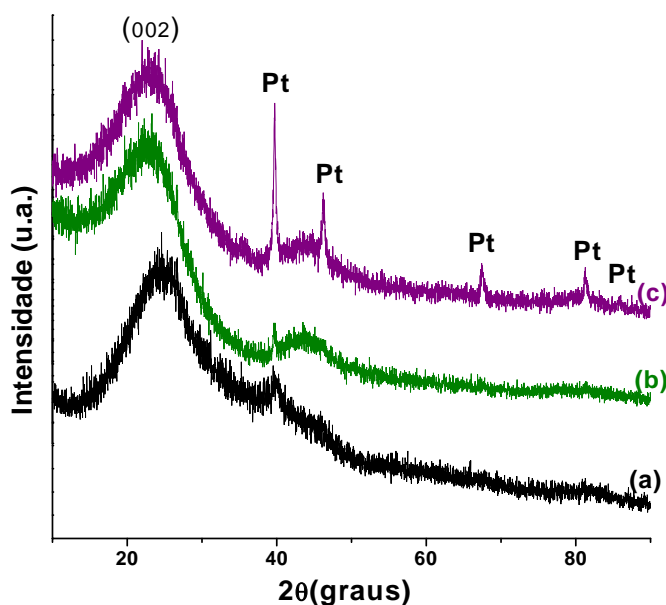
A etapa seguinte envolve um processo de cura desta resina. Este processo ainda é muito pouco compreendido, uma vez que as resinas formadas possuem alta massa molar e baixa solubilidade. Entretanto, alguns estudos realizados por  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS indicam que o processo de cura acarreta na reticulação do polímero, através de formação de ligações cruzadas no carbono metilênico entre os anéis furano e também no carbono das posições 3 e 4 do anel furano, resultando na estrutura esquematicamente representada na Figura 64.<sup>[189]</sup>



**Figura 64:** Estrutura do PFA, evidenciando os possíveis pontos de reticulação.

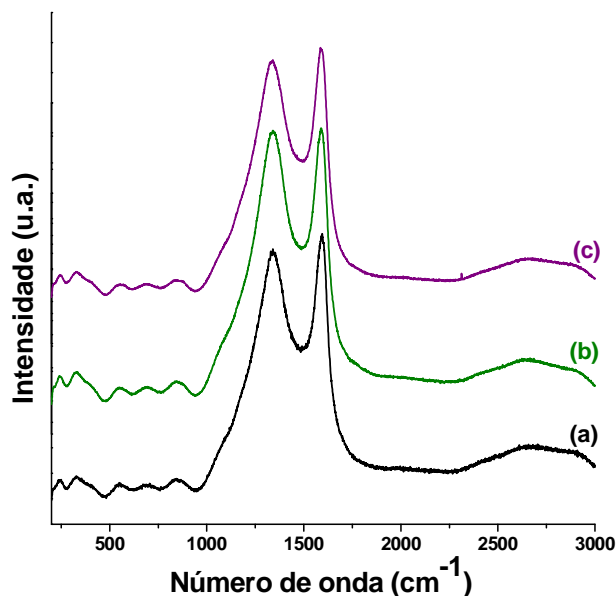
Inicialmente, duas amostras foram obtidas (**PFA-Pt-1** e **PFA-Pt-2**) a partir da polimerização *in situ* do furfuril álcool na presença de diferentes concentrações das nanopartículas. Essas amostras foram posteriormente submetidas a pirólise, a 700°, em atmosfera inerte, resultando em um material de coloração preta denominado **C/PFA-1** e **C/PFA-2**, respectivamente. À guisa de comparação, foi também preparado uma amostra de PFA puro (sem as nanopartículas) nas mesmas condições experimentais, que foi pirolisada para produzir a amostra **C/PFA**.

Os difratogramas de raios X dessas amostras, juntamente com o difratograma da amostra C/Pt comercial, estão apresentados na Figura 65. Nos difratogramas das amostras **C/PFA-Pt-1** e **C/PFA-Pt-2**, observamos a presença do pico (002) do carbono altamente desordenado, além dos picos de difração da platina metálica. Estes aparecem de forma bastante pronunciada no difratograma da amostra **C/PFA-Pt-2**, a qual foi obtida com maior concentração das NPs.



**Figura 65:** Difratogramas de raios X do material obtido da pirólise do **PFA** puro e das amostras obtidas da pirólise de dispersões de nanopartículas de platina dispersas no PFA: (a) **C/PFA**, (b) **C/PFA-1** e (c) **C/PFA-2**.

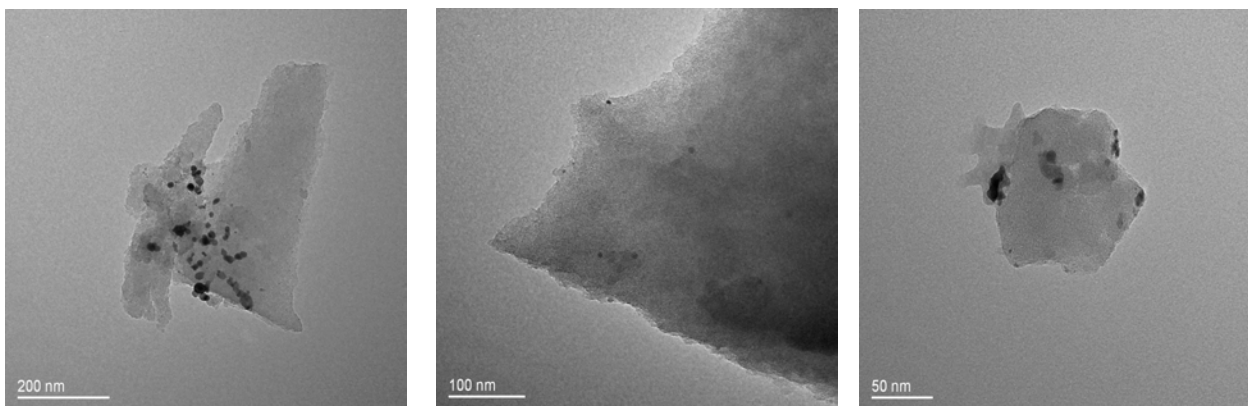
Os espectros Raman dessas amostras (Figura 66), apresentam aspecto semelhante ao apresentado para as amostras **C/Pt-1** e **C/Pt-2**, discutido na seção anterior, apresentando as bandas D e G centradas em 1344 e 1590  $\text{cm}^{-1}$ , sendo estes espectros característicos de carbono amorfo. Os valores de  $I_D/I_G$  para as amostras **C/PFA-Pt-1** e **C/PFA-Pt-2**, são 1,76 e 1,70, respectivamente.



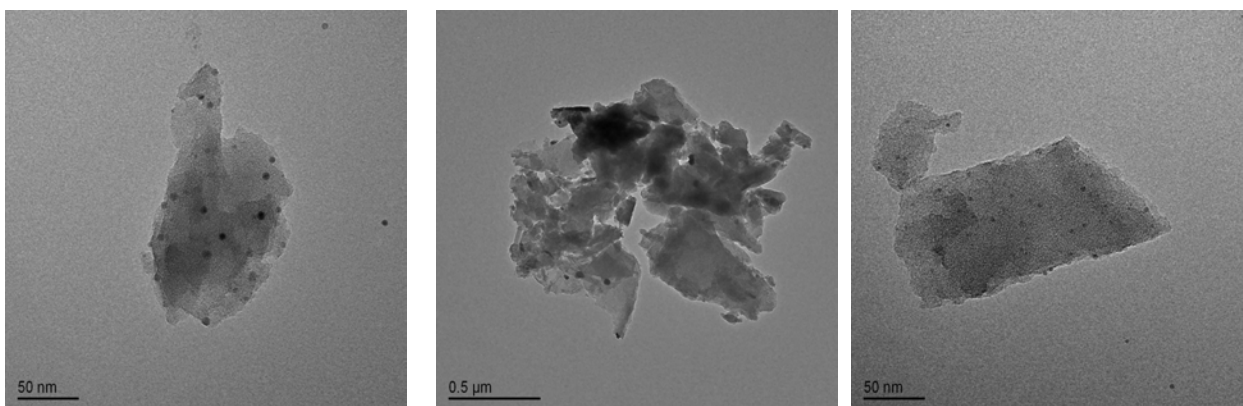
**Figura 66:** Espectros Raman do material obtido da pirólise de dispersões de nanopartículas de platina em PAF. (a) **C/PFA**, (b) **C/PFA-1** e (c) **C/PFA-2**.

As imagens de MET destas amostras estão presentes nas Figuras 67 e 68. Nos conjuntos de imagens referentes às duas amostras, **C/PFA-Pt-1** e **C/PFA-Pt-2**, observamos a formação de uma massa de carbono com a presença das nanopartículas de platina dispersas no seu interior, evidenciado pelos pontos de maior contraste distribuídos pela amostra. De maneira análoga à descrita anteriormente para as amostras obtidas através da pirólise do *spray* das NPs em benzenos, as amostras obtidas nesta etapa também se apresentam bastante semelhantes à amostra comercial, conforme observamos por DRX, Raman e pelas imagens de MET.





**Figura 67:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de **C/PFA-Pt-1**.



**Figura 68:** Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de **C/PFA-Pt-1**.

Os resultados obtidos a partir da síntese e caracterização das amostras **C/PFA-Pt** são bastante interessantes e promissores, e não deixam dúvida quanto ao sucesso relativo à formação das amostras **C/Pt**, que consistiam no objetivo deste trabalho.

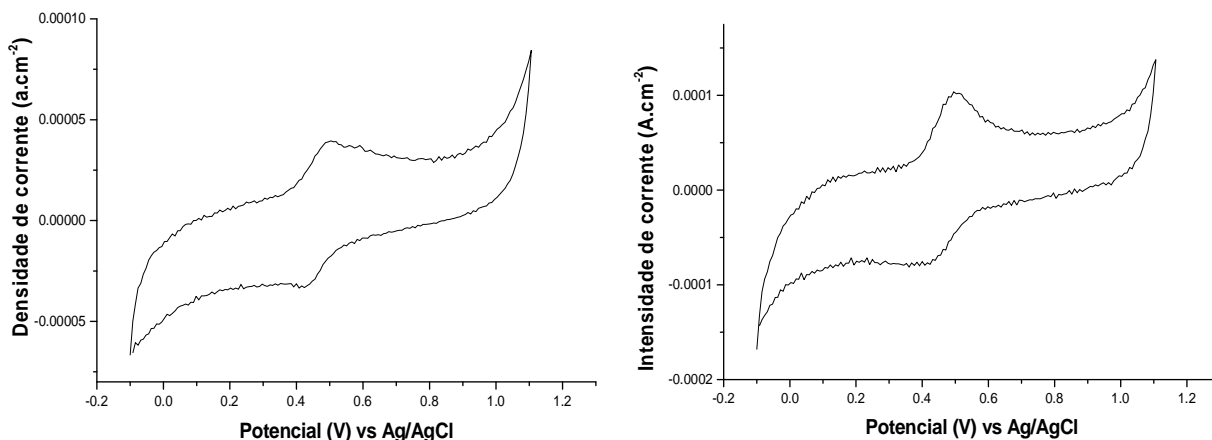
Os materiais compósitos obtidos até aqui apresentam grande potencial de aplicação como eletrocatalisadore em células a combustível. Em todas as propostas apresentadas, um material do tipo Pt/C foi obtido com sucesso. Entretanto para uma real avaliação da potencialidade de aplicação desses materiais, se faz necessário um estudo da sua atividade catalítica. Vários fatores podem afetar a atividade catalítica desses materiais. Apesar do sucesso na obtenção do (nano)compósito, é preciso que os sítios de platina estejam

disponíveis para o contato com soluções de eletrólito, por exemplo. Além disso, a dispersão homogênea das partículas também pode afetar sua atividade catalítica.

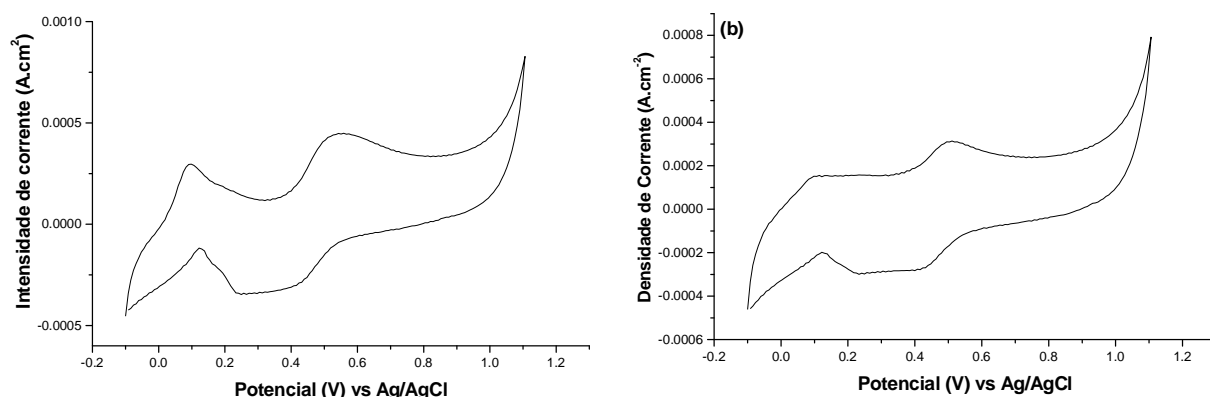
#### 4.4 – Caracterização eletroquímica dos nanocompósitos

Inicialmente foram preparados eletrodos das amostras contendo nanotubos de carbono, **C/PtFe-1**, **C/PtFe-2**, **C/PtFe-3** e **C/PtFe-4**, bem como de uma amostra de NTC para comparação. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica na presença e na ausência de metanol, em uma solução de eletrólito de suporte ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), saturada com argônio. Os voltamogramas obtidos utilizando-se a amostra de nanotubos de carbono na construção do eletrodo de trabalho encontram-se na Figura 69. Os demais voltamogramas, das amostras sintetizadas com as NPs de platina, encontram-se nas Figuras 70 e 71.

Os voltamogramas obtidos somente a partir de uma amostra de nanotubos de carbono apresentam apenas um par redox, onde o pico anódico aparece em 0,5 V e o catódico em 0,4V, Figura 69. Para as demais amostras (**C/PtFe-1**, **C/PtFe-2**, **C/PtFe-3** e **C/PtFe-4**), notamos também a presença de um par redox, com perfil muito similar ao observado no voltamograma da amostra de nanotubo de carbono. Além disso, quando realizamos medidas utilizando em soluções contendo metanol, não foi observado a presença de picos adicionais nos voltamogramas que pudessem ser relacionados com a eletro-oxidação do metanol. Na Figura 70 estão presentes os voltamogramas obtidos da amostra **C/PtFe-1** tanto na ausência quanto na presença de metanol. Em ambos os casos observamos comportamento muito semelhante nos voltamogramas, ou seja, nenhum indício de atividade catalítica frente a oxidação eletroquímica do metanol foi detectado.

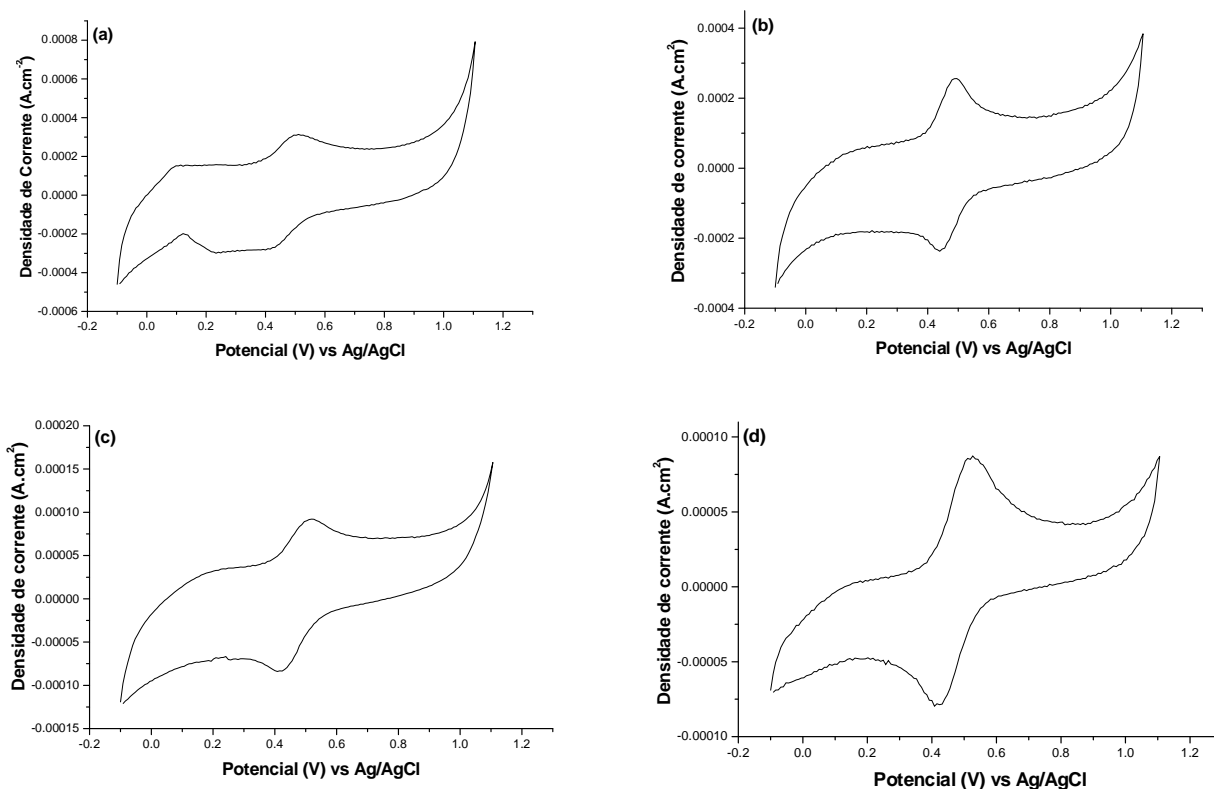


**Figura 69:** Voltamogramas cíclicos obtidos das amostras de **NTC** na ausência (a), e presença (b) de metanol.



**Figura 70:** Voltamogramas cíclicos obtidos da amostra **C/PtFe-1** na ausência (a), e presença (b) de metanol.

Os voltamogramas das amostras **C/PtFe-2**, **C/PtFe-3** e **C/PtFe-4**, também apresentaram o mesmo comportamento. Na Figura 71 estão ilustrados os voltamogramas dessas amostras juntamente com o voltamograma da amostra **C/PtFe-1**, obtidos em solução de metanol, onde observamos presença do par redox semelhante ao observado na amostra de nanotubos de carbono, **NTC**. De maneira análoga à amostra **C/PtFe-1**, nenhum sinal adicional foi observado nos voltamogramas das amostras **/PtFe-2**, **C/PtFe-3** e **C/PtFe-4**.



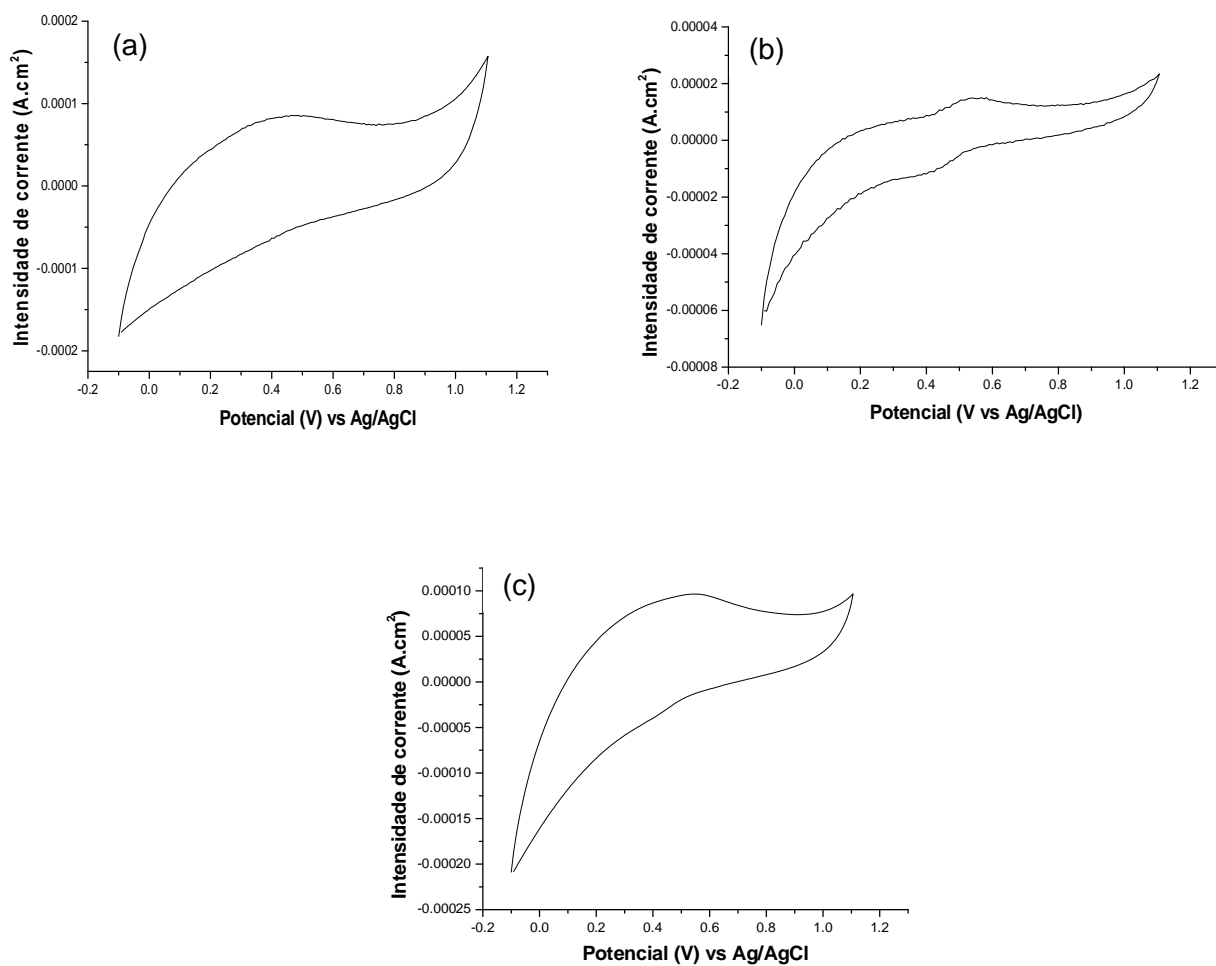
**Figura 71:** Voltamogramas cíclicos obtidos das amostras **C/PtFe-1** (a), **C/PtFe-2** (b), **C/PtFe-3** (c) e **C/Pt-4** (c), na presença de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol, utilizando ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  como eletrólito e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Estes resultados indicam que nas condições experimentais utilizadas, a resposta eletroquímica observada é característica dos nanotubos de carbono. Uma vez que a síntese desses compósitos foi realizada a partir de uma solução de ferroceno, estas amostras apresentam espécies de óxidos de ferro, bem como ferro metálico, como ficou comprovado por difratometria de raios X (Figura 51). O par redox observado nos voltamogramas pode ser devido a um processo de oxi-redução envolvendo estas espécies.

Os voltamogramas das amostras obtidas da pirólise da dispersão das nanopartículas em benzeno não apresentaram nenhum sinal, na presença e ausência do metanol. As amostras dos compósitos obtidas a partir da pirólise das NPs em PFA apresentam comportamento muito semelhante ao observado para a amostra de carbono obtida nas

mesmas condições, entretanto sem as NPs. Os voltamogramas dessas amostras obtidos na presença de metanol ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) encontram-se na Figura 72, onde também não observamos a presença de picos que possam ser atribuídos à oxidação eletroquímica do metanol.

Uma vez que as imagens de MET comprovam a presença das NPs dispersas no interior dessas amostras, o fato de não se observar nenhum indício da atividade catalítica pode estar relacionado a dois fatores: i) a maneira pela qual o eletrodo está sendo construído não é adequada para este tipo de material. A ausência de sinal com eletrodos preparado de forma similar utilizando a amostra **Pt/C** comercial é uma evidência forte de que este fator é predominante; ii) como a atividade catalítica das amostras depende da disposição dos sítios catalíticos (no caso as nanopartículas de Pt), que permita o contato com o eletrólito, esses resultados podem ser um indicativo de que o material de carbono com baixa porosidade que envolve as nanopartículas não permite o contato destas com a solução do eletrólito, e dessa maneira a catálise não é observada. Experimentos adicionais, envolvendo principalmente novas formas de construir os eletrodos utilizando-se estas amostras, deverão ser realizados visando esclarecer estas questões. É importante salientar que muitos parâmetros envolvidos nessa etapa de caracterização eletroquímica (construção de eletrodo de trabalho, concentração de metanol, velocidade de varredura, método de deposição do filme do catalisador, entre outros) têm influência direta nos resultados. Diante disso, fica claro que ainda se faz necessária uma otimização dos parâmetros para se ter um estudo mais conclusivo a respeito da atividade frente à eletro-oxidação do metanol.



**Figura 72:** Voltamogramas cíclicos obtidos das amostras **C/Pt-1** (a), **C/Pt-2** (b), **C/Pt-3** (c) , na presença de 1 mol.L<sup>-1</sup> de metanol, utilizando ácido sulfúrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito e velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

## 5 – Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho indicam a viabilidade da proposta inicial, que era o desenvolvimento de rotas de síntese de nanopartículas de platina através do método de transferência bifásico, e a obtenção de nanocompósitos formados entre diferentes formas de carbono e nanopartículas de platina. Com base nos resultados obtidos, podemos tirar as conclusões gerais:

1 – a formação de um complexo estável entre o dodecanotiol e o  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  em tolueno impede a redução do precursor de Pt pelo borohidreto. Para se ter sucesso na obtenção de NPs de platina pelo método de redução em sistema bifásico, uma alteração na ordem pela qual o procedimento é realizado foi necessária, iniciando pela redução, seguido da adição do dodecanotiol;

2 – a síntese das nanopartículas de Pt através das modificações experimentais sugeridas se mostrou eficaz. Comprovou-se que através de um controle minucioso do tempo de redução previamente à introdução do agente estabilizante ao meio reacional, foi possível estabelecer um controle do tamanho médio das nanopartículas de platina;

3 – as nanopartículas de platina obtidas se mostraram ativas frente à oxidação eletroquímica do metanol. Esse comportamento eletroquímico também sofre influência do tamanho das partículas;

4 – as metodologias propostas para a síntese dos materiais compósitos Pt/C utilizando as NPs mostraram-se eficientes. A rota que utilizou uma pirólise de *spray* de soluções de ferroceno contendo as NPs levou à obtenção de amostras distintas (do tipo nanotubos de

carbono/platina), de acordo com as condições experimentais utilizadas, nas quais ficou evidenciado que a presença das nanopartículas de platina na solução precursora induz à formação de defeitos nos nanotubos de carbono produzidos. Esta rota corresponde ao primeiro exemplo de síntese *in situ* (e em uma única etapa) de amostras de nanotubos de carbono contendo NPs metálicas incorporadas;

5 – no caso da pirólise de *spray* somente das dispersões das NPs em benzeno e da pirólise de dispersões de NPs em PFA, observamos a formação de uma massa de carbono amorfo, contendo as nanopartículas de platina dispersas. A quantidade de platina nas amostras obtidas pela dispersão de benzeno foi bem menor que as obtidas pela pirólise do PFA;

6 – as atividades eletroquímicas das amostras Pt/C, nas condições experimentais utilizadas, não se mostraram satisfatórias. Novos experimentos deverão ser conduzidos visando uma melhora nesta proposta.



## 6 – Etapas futuras

O presente trabalho de tese apresenta ainda novas possibilidades que podem ser exploradas em trabalhos futuros, dentre os quais podemos destacar:

- i) estudo sistemático adicional sobre as condições mais adequadas para construção dos eletrodos de trabalho utilizando os nanocompósitos Pt/C, visando melhorar a resposta eletroquímica frente a oxidação do metanol;
- ii) síntese dos nanocompósitos Pt/C partindo-se da reação direta entre o FA e o  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  na presença de ácido cítrico;
- iii) caracterização das amostras **Pt/Dt-1/2** e **Pt/DT-1/4** por RMN ( $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ );
- iv) realização de um estudo sistemático da utilização do procedimento de síntese de nanopartículas de platina em sistema bifásico na obtenção de nanopartículas de ligas de platina, utilizando juntamente com o ácido hexacloroplatínico precursores de outros metais como níquel, rutênio, ouro, entre outros, e posterior utilização na obtenção de nanocompósitos com as diferentes formas de carbono estudadas neste trabalho.

## 7 - Referências Bibliográficas

- [1] – ISLAM, N., MIYAZAKI, K., Nanotechnology innovation system: understanding hidden dynamics of nanoscience fusion trajectories, **Technological Forecasting & Social Change**, v. 76, p. 128-140, 2009.
- [2] – PILKINGTON, A., LEE, L. L., CAHN, C. K., RAMAKRISHNA, S., Defining key inventors: a comparison of fuel cell and nanotechnology industries, **Technological Forecasting & Social Change**, v. 76, p. 118-127, 2009.
- [3] – ROCO, M. C., International strategy for nanotechnology research and development, **Journal of Nanoparticles Research**, v. 3, p. 353-360, 2001.
- [4] – MEHTA, M. D., Nanoscience and Nanotechnology: Assessing the nature of innovation in these fields, **Bulletin of Science, Technology Society**, v. 22, p. 269-273, 2002.
- [5] – BIJU, V., ITOH, T., ANAS, A., SUJITH, A., ISHIKAWA, M., Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: synthesis, optical properties and biological applications, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, p. 2469-2495, 2008.
- [6] – RAO, C., N., R., CHEETMAM, A. K., Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects, **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 2887-2894, 2001.
- [7] – MURRAY, C., B., KAGAN, C., R., BAWENDI, M., G., Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies, **Annual Reviews in Material Science**, v. 30, p. 545-610, 2000.

- [8] – ALIVISATOS, A., P., Nanocrystals: building blocks for modern materials design, **Endeavour**, v. 21, p. 56-60, 1997.
- [9] – ALIVISATOS, A., P., Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 13226-13239, 1996.
- [10] – RODUNER, E., Size matters: why nanomaterials are different, **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 583-592, 2006.
- [11] – OLIVEIRA, M., M., Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: Síntese, caracterização e propriedades. **Tese de Doutorado**, Universidade federal do Paraná, 2005.
- [12] - ALIVISATOS, A., P., Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots, **Science**, v.271, p. 933-937; 1996.
- [13] – DANIEL, M-C., ASTRUS, D., Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology, **Chemical Reviews**, v. 104, p. 293-346, 2004.
- [14] – SCHMID, G., Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state, **Chemical Reviews**, v. 92, p. 1709-1727, 1992.
- [15] – BRUST, M., KIELY, C., J., Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202, p. 175-186, 2002.

- [16] – WANG, Y., XIA, Y., Bottom up and top down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals, **Nano Letters**, v. 10, p. 2047-2050, 2004.
- [17] – WANG, Y., CAI, L., XIA, Y., Monodispersed spherical colloids of Pb and their use as chemical templates to produce hollow particles, **Advanced Materials**, v.17, p. 473-477, 2005.
- [18] – HENGLEIN, A., Small particles research: physicochemical properties of extremely small colloid metal and semiconductor particles, **Chemical Reviews**, v. 8, p.1861-1873, 1989.
- [19] – FENDLER, J., H., Self-assembled nanostructured materials, **Chemistry of Materials**, v.8, p. 1616-1624, 1996.
- [20] – CUSHING, B., KOLENICHENKO, V., V., O'Connor, C., J., Recent advances in the liquid-phase synthesis of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 3893, 2004.
- [21] – TROMP, R., M., HANNON, J., B., Thermodynamics of nucleation and growth, **Surface Reviews and Letters**, v. 9, p. 1565-1593, 2002.
- [22] – BURDA, C., CHEN, X., NARAYANAN, R., Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, **Chemistry Reviews**, v. 105, p. 1025-1102, 2005.
- [23] – CAO, G., Nanostructures & Nanomaterials: synthesis, properties and applications, Imperial College Press, London, 2004.

- [24] – CHOI, W., C., WOO, S., I., Bimetallic Pt-Ru nanowire network for anode material in a direct methanol fuel cell, **Journal of Powder Sources**, v. 124, p. 420-425, 2003.
- [25] - CASTELVETRO V., De VITA, C. Nanostructured hybrids materials from aqueous polymer dispersion, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 108, p. 167 – 185, 2004.
- [26] – BAER, D., D., BURROWS, P., E., EI-AZAD, A., A., Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology, **Progress in Organic Coatings**, v. 47, p. 342 – 356, 2003.
- [27] – PILENI, M., P., TANORI, J., FILANKEMBO, A., Biomimetic strategies for the control of size, shape and self-organization of nanoparticles Colloid and Surface A, v. 123-124, p. 561-573, 1997.
- [28] – PENG, Z., YANG, H., Designer platinum nanoparticles: control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic properties, **Nanotoday**, v. 4, p. 143-164, 2009.
- [29] – ZHOU, X., EI-KHOURY, M., QUR, L.; DAI, L., LI, C., A facile synthesis of aliphatic thiol surfactant with tunable length as a stabilizer of gold nanoparticles in organic solvents, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, p. 281-284, 2007.
- [30] – TURKEVICH, J., COOPER, P., HILLER, J., A study of nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. **Discuss on Faraday Society**, v. 11, p. 55-75, 1951.
- [31] – FRENS, G., Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions, **Nature: Physics**, v. 241, p. 20-22, 1973.

[32] – YANG, J., LI, D., WANG, X., YANG, X., LU, L., Rapid synthesis of nanocrystalline  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange. **Journal of Solid State Chemistry**, n. 165, p. 193-198, 2003.

[33] – TERANISHI, T., HOOSE, M., TANAKA, T., MIYAKE, M., Size control of monodisperse Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 3818-3827, 1999.

[34] – BÖNNEMANN, H., WALDÖFNER, N., HAUBOLD, H-G., VAD, T., Preparation and characterization of three dimensional Pt nanoparticle network, **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 1115-1120, 2002.

[35] - BRUST, M., WALKER, M., BERTHEL, D., SCIFFRIN, D., J., WHYMAN, R., Synthesis of thiol derivatized gold nanoparticles in a two-phase system. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communication**, p. 801 – 802, 1994.

[36] – OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZANCHET, D., ZARBIN, A. J. G., Influence of synthetic parameters on the size, structure and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 429-435. 2005.

[37] - YANG, W., MA, Y., TANG, J., YANG, X., Green synthesis of monodisperse Pt nanoparticles and their catalytic properties, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 302, p. 628–633, 2007.

[38] – INABA, M., ANDO, M., HATANAKA, A., NOMOTO, A., MATSUZAWA, K., TASAKA, A., KILNUMOTO, T., IRIYAMA, Y., OGUMI, Z., Controlled growth and shape formation of platinum

nanoparticles and their electrochemical properties, **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 1632–1638, 2006.

[39] – (a) BUCHANAN, D., L., Platinum-group element exploration. Elsevier Science Publishers, New York, 1988. (b) Lee, J., D., Química Inorgânica nao tão Concisa. Tradução da 4ª Edição Inglesa. Editora Edgard Blücher, Ltda., São Paulo, 1991. p. 348-354.

[40] – PEREZ, H., PRADEAU, J.,P., ALBOUY, P-A., REREZ-OMIL, J., Synthesis and characterization of functionalized platinum nanoparticles, **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 3460-3463, 1999.

[41] – SHARMA, G., MEI, Y., LU, Y., BALLAUFF, M., IRRGANG, T., PROCH, S., KEMPE, R., Spherical polyeletrolite brushes as carrier for platinum nanoparticles in heterogeneous hydrogenation reactions, **Journal of Catalysis**, v. 246, p. 10-14, 2002.

[42] – BI, Y., LU, G, Facile synthesis of platinum nanofiber/nanotube junction structures at room temperature, **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 1224-1226, 2008.

[43] – LEE, E. P., PENG, Z., CATE, D. M., YANG, H., CAMPBELL, C. T., XIA, Y., Growing Pt nanowires as a densely packed array on metal gauze, **Journal of the American chemical Society**, v. 129, p. 10634-10635, 2007.

[44] – SONG, Y., HICKNER, M. A.,CHALLA, S. R., DORIN, R. M., GARCIA, R. M., WANG, H., JIANG Y-B., LI, P., QIU, Y., van SWOL, F., MEDFORTH, C. J. E., MILLER, M., NWOGA, T., KAWAHARA, K., LI, W., SHELNUTT, J. A., Evolution of dendritic platinum nanosheets into ripening-resistance holey sheets, **Nano Letters**, v. 9, p. 1534-1539, 2009.

- [45] – HAN, S-B., SONG, Y-J, LEE, J-M., KIM, J-Y, PARK, K-W., Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation, **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 1044-1047, 2008.
- [46] – AHMADI, T. S., WANG, Z. L., HENGLEIN, A., EI-SAYED, M. A., Cubic colloidal platinum nanoparticles, **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1161-1163, 14996.
- [47] – RODRIGUES, A., AMIENS C., CHAUDRET, B., Synthesis and isolation of cuboctahedral and icosahedral platinum nanoparticles. Ligand-dependent structures, **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1978-1986, 1996.
- [48] – CHEN, J., LIM, B., LEE, E. P., XIA, Y., Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications, **Nanotoday**, v.4, p. 81-95, 2009.
- [49] – MAKSIMUK, S., TENG, X., YANG, Y., Planar tripods of platinum: formation and self-assembly, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p. 4660-4663, 2006.
- [50] – WANG, L., GUO, S., ZHAI, J., DONG, S., Facile synthesis of platinum nanoelectrocatalyst with urchinlike morphology, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 13372-13377, 2008.
- [51] – ZHOU, M., CHENA, S., RENA, H., WUA, L., ZHAO, S., Electrochemical formation of platinum nanoparticles by a novel rotating cathode method, **Physica E**, v. 27, p. 341-350, 2005.



- [52] – TSUJI, M., JIANG, p., HOKINO, S., LIMA, S., YANO, R., JANG, S-M, YOON, S-H., ISHIGAMI, N., TANG, X., NOR KAMARUDIN, K. S., Toward to branched platinum nanoparticles by polyol reduction: A role of poly(vinylpyrrolidone) molecules, **Colloids and Surfaces A**, v. 317, P. 23-31, 2008.
- [53] - YANG, J., LEE, J. Y. TOO, H-P., Size effect in thiol amine binding to small nanoparticles. **Analytica Chimica Acta**, v. 571, p. 206-210, 2006.
- [54] - YANG, J., LEE, J. Y., DEIVARAGE, T. C., TOO, H-P., A highly phase transfer method for preparing alkylamine-stabilized Ru, Pt and Au nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 95-99, 2004
- [55] – COUTO, G. G., Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono, **Dissertação de Mestrado**, DQ-UFPR, 2006.
- [56] – SUN, Y., XIA, Y., Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, **Science**, v. 298, p. 2176-2177, 2002.
- [57] – CHEN, J., HERRICKS, T., GEISLER, M., XIA, Y., Single crystal nanowires of platinum can be synthesized by controlling the reaction rate of a polyol process, *Journal of American Chemical Society*, v. 126, p. 10854-10855, 2004.
- [58] – HERRICKS, T., CHEN, J., XIA, Y., Polyol synthesis of platinum nanoparticles: control of morphology with sodium nitrate, **Nano Letters**, v. 4, p. 122367-122371, 2004.

[59] – RAMPINO, L., D., NORD, F., F., Preparation of palladium and platinum synthetic high polymer catalysts and the relationship between particles size and rate of hydrogenation, **Journal of Chemical Society**, v. 63, p. 2745-2749, 1941.

[60] – EKLUND, S. E. CLIFFEL, D. E., Synthesis and Catalytic Properties of Soluble Platinum Nanoparticles Protected by a Thiol Monolayer, **Langmuir**, v. 20, p. 6012-6018, 2004.

[61] – YEE, C., SCOTTI, M., ULMAN, A., WHITE, H., RAFAILOVICH, M., SOKOLOV, J., One-phase synthesis o thiol functionalized platinum nanoparticles, **Langmuir**, v. 15, p. 4314,4316, 1999.

[62] – TU, W., TAKAI, K., FUKUI, K., MIYAZAKI, A., ENOKI, T., Interface effect on the electronic structure of alkanethiol-coated platinum nanoparticles, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 10134-10140, 2003.

[63] – YEE, C. K., JORDAN, R., ULMAN, A., WHITE, H., KING, A., RAFAILOVICH, M., SOKOLOV, J., Novel one phase synthesis of thiol-functionalized gold, palladium and iridium nanoparticles using superhydride, **Langmuir**, v. 15, p. 3486-3491, 1999.

[64] – SARATHY, K., V., RAINA, G., YADAV, R., T., KULKARNI, G., U., RAO, C., N., R., Thiol-derivatized nanocrystalline arrays of gold, silver and platinum, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 9876 – 9880, 1997.

[65] – ZHAO, S.-Y.; CHEN, S.-H.; WANG, S.-Y.; Li, D.-G.; Ma, H.-Y. Preparation, phase transfer and self assembled monolayers of cubic Pt nanoparticles, **Langmuir**, v. 18, p. 3315-3318, 2002.

- [66] – YANG, J., LEE, J., Y., DEIVARAJ, T., C., TOO, H., P., An Improved Procedure for Preparing Smaller and Nearly Monodispersed Thiol-Stabilized Platinum Nanoparticles. **Langmuir**, v. 19, p. 10361-10365, 2003.
- [67] – SHENG, S., WANG, S., Energy analyses and optimization of methanol generating hydrogen system for PEMFC, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1747 – 1755, 2006.
- [68] – STEELE, B. C. H., HEINZEL, A., Materials for fuel cell technology, **Nature**, v. 414, p. 345-352, 2001.
- [69] – GANGERI, M., CENTI, G., La MALFA, A., Perathoner, S.. Electrocatalytic performances of nanostructured platinum-carbon materials. **Catalysis Today**, v. 102-103, p. 50-57, 2005.
- [70] – LIU, C., XUE, X., LU, T., XING, W., The preparation of high activity DMFC Pt/C electrocatalysts using a pre-precipitation method, **Journal of Power Sources**, v. 161, p.68-73, 2006.
- [71] – PARK, C. H., SCIBO, M. A., KIM, H-J., OH, I-H., HONG, S-A.; HA, H. Y., Modification of carbon support to enhance performance of direct methanol fuel cell, **Journal of Power Sources**, v. 162, p.1023-1028, 2006.
- [72] – DICKS, A., L., The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 128-141, 2006.

[73] – YU, X.; YE, S., Recent advances in activity and durability enhance of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst, **Journal of Power Sources**, v. 172, p. 145-154, 2007.

[74] – COSTAMAGN, P., SRINIVASAN, S., Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects, **Journal of Power Sources**, v. 102 , p. 242–252, 2001.

[75] – ACRES, G. J. K., Recent advances in fuel cell technology and its applications, **Journal of Power Sources**, v. 100, p. 60-66, 2001.

[76] – WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI, M., Tecnologia de células a combustível, **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.

[77] – <http://www.quimica.com.br/revista/qd437/hidrogenio3.html>

[78] – KAJIKAWA, Y., YOSHIKAWA, J., TOKUDA, Y.; MATSUSHIDA, Y., Tracking emerging technology in energy research: Toward a roadmap for sustainable energy, **Technological Forecasting & Social Change**, v.75, p. 771-782, 2008.

[79] – LIOR, N., Energy resources and use: The present situation and possible paths to the future, **Energy**, v.33, p. 842-857, 2008.

[80] – SANCHES, J-Y., ALION, F., IOJOIU, C., Fluorinated organic chemicals: Prospectes in new electrochemical energy technologies. **Journal of Fluorine Chemistry**, v.127, p. 1471-1478, 2006.

- [81] – XU, P., CUI, D., PAN, B., GAO, F., LI, Q., HUANG, T., BAO, C., YANG, H., A facile strategy for covalent binding of nanoparticles onto carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 245, p. 5236-5240, 2008.
- [82] – WENDT, H., LINARD, M., ARICÓ, E., M., Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v.25, p. 470-476, 2002.
- [83] – WANG, J., J., YIN, G., P., ZHANG, J., WANG, Z., B., GAO, Y., Z., High utilization platinum deposition on catalysts for direct methanol fuel cell, **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7042-7050, 2007.
- [84] – GU, Y-J.; WONG, W-T., Nanostructure PtRu/MWCNTs as anode catalysts prepares in a vacuum for direct methanol oxidation. **Langmuir**, v.22, p. 11447-11452, 2006.
- [85] – SPINACÉ, E. V., OLIVEIRA, A., FRANCO, E. G., GONZÁLES, E. R., Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons, **Química nova**. v. 27, p; 648-654, 2004.
- [86] – GAO, G., YANG, G., XU, M., WANG, C., XU, C.; LI, H., Simple synthesis of Pt nanoparticles on nanocovalent functional MWNT surfaces: Application in ethanol electrocatalysis. **Journal of Power Sources**, v. 17, p. 178-182, 2007.
- [87] – OTOMO, J., NISHIDA, S.; TAKAHASHI, H., NAGAMOTO, H., Electro-oxidation of methanol and ethanol on carbon – supported Pt catalysis at intermediate temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 615, p. 84-90, 2008.

[88] – AUER, E., FREUND, A., PIETICH, J.; TAKE, T., Carbons as supports for industrial precious metal catalyst, **Applied Catalysis A: General**, v.173, p. 259-271.

[89] – HARRIS, P. J., New perspectives on the structure of grafitic carbons, **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 30, p. 235-253, 2005.

[90] – ANTOLINI, E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, **Applied Catalysis b: Enviromental**, v. 88, p. 1-24, 2009.

[91] - WANG, X.; LI, W.; CHEN, Z., WAJE, M., YAN, Y., Durability investigation of carbon nanotubes as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell, **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 154-159, 2006.

[92] – HARRIS, P. J. F., Fullerene-related of commercial glassy carbons, **Philosofical Magazine**, v.11, p. 3259-3167, 2004.

[93] – <http://www.popmath.org.uk/sculpture/images/c60.jpg>

[94] - [http://www.danielprince.co.uk/180px-Diamond\\_unit\\_cell.PNG](http://www.danielprince.co.uk/180px-Diamond_unit_cell.PNG)

[95] – WANG C., WAJE, M., TANG, J., M., HADDON, R., C., YAN, Y., Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes, **Nano Letters**, v. 4, p. 345-348, 2004.

[96] - IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

- [97] – AJAYAN, P. M., Nanotubes from carbon, **Chemical Reviews**, v. 99, n. 7, p. 1787-1799, 1999.
- [98] – TERRONES, M., Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes, **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 419-501, 2003.
- [99] – DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., Unusual properties and structure of carbon nanotubes, **Annual Review of Materials Research**, v. 34, p. 247-278, 2004.
- [100] – BORGES, H. K., Utilização de esponjas de lã de aço comercial como catalisador para a síntese de nanotubos de carbono, Dissertação de Mestrado, GQM-UFPR, 2007.
- [101] - SCHNITZLER, M., Síntese e caracterização de nanotubos de carbono utilizando precursores organometálicos, Tese de Doutorado. GQM-UFPR, 2007.
- [102] – BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A., DE HEER, W. A., Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications, **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.
- [103] – SAITO, Y., UEMURA, S., Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources, **Carbon**, v. 38, p. 169-182, 2000.
- [104] – CHOPRA, S., PHAM, A., GAILLARD, J., PARKER, A., RAO, A. M., Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia, **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 24, p. 4632-4634, 2002.

- [105] – ENDO, M., HAYASHI, T., KIM, Y., A., TERRONES, M., DRESSELHAUS, M., S., Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century, Philosophical transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science, v. 362, p. 2223-2238, 2004.
- [106] – ANDO, Y., ZHAO, X., SHIMOYAMA, H., Structure analysis of purified multiwalled carbon nanotubes, **Carbon**, v. 39, p. 569-574, 2001.
- [107] – KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E., C<sub>60</sub>:Buckminsterfullerene, **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.
- [108] – KONG, J., CASSELL, A. M., DAI, H., Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes, **Chemical Physics Letters**, v. 292, p. 567-574, 1998.
- [109] - BRONIKOWSKI, M. J., CVD growth of carbon nanotube bundle arrays, **Carbon**, v. 44, p. 2822-2832, 2006.
- [110] – SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors, **Chemical Physics Letters**, v. 381, p. 541–548, 2003.
- [111] – SCHNITZLER, M. C., ZARBIN, A. J. G., The effect of process variables on the characteristics of carbon nanotubes obtained by spray pyrolysis. Schnitzler, MC; Zarbin, AJG., **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, p. 585-597, 2008.



[112] – HUI, C. L., LI, X., G., HSING, I-M., Well-dispersed surfactant-stabilized Pt/C nanocatalysts for fuel cell application: Dispersion control and surfactant removal. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 711-719, 2005.

[113] – GU, Y-J., WONG, W-T., Nanostructure PtRu/MWCNTs as anode catalysts prepares in a vaccum for direct methanol oxidation. **Langmuir**, v.22, p. 11447-11452, 2006.

[114] – YOO, E., OKADA, T., KIZUDA, T., NAKAMURA, J., Effect of carbon substrate materials as a Pt-Ru catalyst support on the performance of direct methanol fuel cells, **Journal of Power Sources**, v.180, p. 221-226, 2008.

[115] – GUHA, A., LU, W., ZAWODZINSKI, A., SCHIRALDI, D. A., Surface-modified carbons as platinum catalyst support. **Carbon**, v. 45, p. 1506-1517, 2007.

[116] – LIMA, D-H., LEE, W-D., CHOIA, D-H, PARK, D´R., LEE, H-I. Preparation of platinum nanoparticles on carbon black with mixed binary surfactants: Characterization and evaluation as anode catalyst foR low-temperature fuel cell, **Journal of Power Sources**, v. 185, p. 159–165, 2008.

[117] – WANG, Z., LIU, C-J., ZHANG, G., Size control of carbon black-supported platinum nanoparticles via novel plasma reduction, **Catalysis Communications**, v. 10, p. 959–962, 2009.

[118] – BABIC, B. M., VRACAR, Lj. M., RADMILOVI, V.,KRSTAJI, N. V., Carbon cryogel as support of platinum nano-sized electrocatalyst for the hydrogen oxidation reaction, **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 3820–3826, 2006.

[119] – ZHAO, J., CHEN, W., ZHENG, Y., LI, X., Novel carbon supported hollow Pt nanospheres for methanol electrooxidation, **Journal of Power Sources**, v. 162,p. 168–172, 2006.

[120] – CHEN, L., LU, G., Hydrothermal synthesis of size-dependent Pt in Pt/MWCNTs nanocomposites for methanol electro-oxidation, **Electrochimica Acta**, v.53, p. 4316-4323, 2008.

[121] – YU, X., YE, S., Recent advances in activity and durability enhance of Pt/C catalytic cathode in PEMFC part II: Degradação mechanism and durability enhance of carbon support platinum catalyst, **Journal of Power sources**, v. 172, p. 145-154, 2007.

[122] – LEE, K.; ZHANG, J., WANG, H., WILKINSON, D. P., Progress in the synthesis of carbon nanotube and nanofiber supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 507-522, 2006.

[123] – GEORGAKILAS, V., GOURNIS, D., TZITZIOS, V., PÁSQATO, L., GULDI, D. M., PRATO, M., Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles, **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 2679-2694, 2007.

[124] – TANG, Z., POH, C., K., LEE, K., K., TIAN, Z., CHUA, D., H., C., LIN, J., Enhanced catalytic properties from platinum nanodots covered carbon nanotubes for proton-exchange membrane fuel cells, **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 155-159,

[125] – RAJALAKSMI, N., RYU, H., SHAIJUMON, M. M., RAMAPROBHU, S., Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material, **Journal of Power Sources**, n. 140, p. 250, 2005.

[126] – YANG, C., WANG, D., HU., DAI, C., ZHANG, L., Preparation and characterization of multi walled carbon nanotubes (MWCNT) supported PtRu catalyst for methanol electrooxidation, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 448, p. 109-115, 2008.

[127] – WANG, J. J., YIN, G. P., ZHANG, J., WANG, Z. B., GAO, Y. J., High utilization platinum deposition on single walled carbon nanotubes as catalysts for direct methanol fuel cell, **Electrochimica Acta**, n. 52, p. 7042-7050, 2007.

[128] - LORDI, V., YAO, N., WEI, J., Method for supporting platinum on single-walled carbon nanotubes for a selective hydrogenation catalyst, **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 733-737, 2001.

[129] – POH, K. P., LIM, S. H., PAN, H., LIN, J., LEE, J. Y., Citric acid functionalized carbon materials for fuel cell applications, **Journal of Power Sources**, v. 176, p. 70-75, 2008.

[130] – GAO, G., YANG, G., XU, M., WANG, C., XU, C., LI, H., Simple synthesis o Pt nanoparticles on noncovalent functional MWCNT surfaces: Application in ethanol electrocatalysis. **Journal of Power Sources**, v. 173, p. 178-182, 2007.

[132] – KIM, Y-T., MITANI, T., Surface thiolation of carbon nanotubes as supports: A promising route for the high dispersion of Pt nanoparticles for electrocatalysts, **Journal of Catalysis**, v. 238, p. 394-401, 2006.

- [134] - YANG, C., WANG, D., HU.; DAI, C., ZHANG, L., Preparation and characterization of multi walled carbon nanotubes (MWCNT) supported PtRu catalyst for methanol electrooxidation, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 448, p. 109-115, 2008.
- [135] – YOO, E., OKADA, T., KIZUMA, T., NAKAMURA, J., Effect of carbon substrate as a Pt-Ru catalyst support on the performance of direct methanol fuel cell, **Journal of Power Sources**, v. 180, p. 221-226, 2008.
- [136] – WHANG, Z-B, YIN, G-P, ZHANG, J., SUN, Y-C, SHI, P-F, Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt-Ru-Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell, **Journal of Power Sources**, v. 160, p. 37-43, 2006.
- [137] – WANG, Z-B, YIN, G-P., SHAO, Y-Y, YANG, B-Q, Electrochemical impedance studies on carbon supported PtRuNi and PtRu anode catalysts in acid medium for direct methanol fuel cell, **Journal of Power Sources**, v. 165, p. 9-15, 2007.
- [138] – DONALD, L., SWIHART L., MASON, W. R., Electronic spectra of octahedral platinum (IV) complexes, **Inorganic Chemistry**, v. 9, p. 1749-1757, 1970.
- [139] – SHELIMOV, B., N., LAMBERT, J-F., CHE, M., DIDILLON, B., Initial steps of the alumina-supported platinum catalyst preparation: A molecular study by  $^{195}\text{Pt}$  NMR, UV-Visible, EXAFS and Raman spectroscopy, **Journal of Catalysis**, v. 185, p. 462-478, 1999.
- [140] – ALERASOOL, S., BOECKER, D., REJAI, B., GONZALES, R. D., The role of preparative variables on the surface composition of supported Pt-Ru bimetallic clusters, **Langmuir**, v. 4, p. 1083-1090, 1988.

- [141] – SPIEKER, W. A., LIU, J., MILLER, J. T., KROPF, A. J., REGALBUTO, J. R., An EXAFS study of the co-ordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate (IV): Speciation in aqueous chemistry, **Applied Catalysis A: General**, v. 232, p.219-235, 2002.
- [142] - COX, L. E., PETERS, D. G., Electronic and vibrational spectra for *trans*-dihydroxotetrachloroplatinate (IV), **Inorganic Chemistry**. v. 9, n. 8, p. 1927-1930, 1970.
- [143] – NEWVILLE, M., Fundamentals of xafs, **Consortium for Advanced Radiation Sources University of Chicago**, 2004.
- [144] – CONRADSON, S. D., JAY, S., Xafs: A technique to probe local structure, **Los Alamos Science**, n. 20, p. 423-435, 2000.
- [145] - KONINGSBERG, D. C., MOJET, B. L., DORSSSEN, G. E., RAMARKER, D., E., XAFS spectroscopy, fundamental principles and data analysis, **Topics in Catalysis**, v.10, p.143-155, 2000.
- [146] – BERNARDI, F., ALVES, M. C. M., SHEEREN, C. W., DUPONT, J., MORAIS, J., *In situ* studies of nanoparticles under reaction with sulfur by XAS, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156-158, p. 186-190, 2007.
- [147] – FILLIPONO, A., CICCIO, A., NATOLI, C. R., X-ray absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter – Theory, **Physical Review**, v. 52, p. 15122, 15134, 1995.
- [148] – REHR, J. J., AÇBERS, R. C., Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure,

**Reviews of Modern Physics**, v. 72, p. 621-654, 2000.

[149] – RAVEL, B., Ferroelectric phase transitions in oxide perovskites studies by XAFS, University of Washington, Tese de doutorado, 1997.

[150] – FUKUOKA, A., HIGASHIMOTO, N., SAKAMOTO, Y. INAGAKI, S., FUKUSHIMA, Y., ICHIKAWA, M., Preparation, XAFS characterization, and characterization, and catalysis of platinum nanowires and nanoparticles in mesoporous silica FSM-16, **Topics in Catalysis**, v. 18, p. 73-78, 2002.

[151] - RUSSEL, A., E., ROSE, A., X-ray absorption spectroscopy of low temperature fuel cell catalysts. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4613-4635, 2004.

[152] – SIANI, A., WIGAL, K. R., ALEXEEV, A., AMIRIDS, M.D., Synthesis and characterization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts from Pt<sub>4</sub> and Pt<sub>6</sub> clusters formed in aqueous solutions, **Journal of Catalysis**, v.257, p. 16–22, 2008

[153] – DUNAEV, A. V., ARKHANGELSKAYA, Y., ZUBAVICHUS, V. V., Preparation, structure and reduction of graphite intercalation compounds with hexachloroplatinic acid, **Carbon**, v. 46, p. 788-795, 2008.

[154] – YOSHIDA. H., YAZAWA, Y., HATTORI, T., Effects of support and additive on oxidation state and activity of Pt catalyst in propane combustion, **Catalysis Today**, v. 87, p. 19–28, 2003.

- [155] – HALL, M., D., FORAN, G. J., ZHANG, M., BEALE, P. J., HAMBLEY, T. W., XANES Determination of the Platinum Oxidation State Distribution in Cancer Cells Treated with Platinum(IV) Anticancer Agents, **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 7524-7525, 2003.
- [156] – YOSHIDA, H., NONOYAMA, S., YAZAWA, Y., HATTORI, T., Quantitative determination of XANES analysis. **Physica Scripta**, v. T115, p. 813–815, 2005.
- [157] – LEE, P. A., CITRIN, P. H., EISENBERGER, P., KINCARD, B. M., Extended X-ray absorption fine structure – its strengths and limitations as a structural tool, **Reviews of Modern Physics**, v. 53, p. 765-806, 1981.
- [158] – CALVIN, S., CARPENTER, E. E., RAVEL, B., HARRIS, V. G., Multiedge refinement of extended x-ray-absorption fine structure of manganese zinc ferrite nanoparticles, **Physical Review B**, v. 66, p. 224405, 2002.
- [159] – KELLY, S. D., HESBERG, D., RAVE, B., Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy, X-ray Absorption Spectroscopy, Capítulo 14, 2008.
- [160] – Tyapochkin, E. M., Kozliac, E. I., Kinetic and binding studies of the thiolate-cobalt tetrasulfophtalocyanine anaerobic reaction as a subset of the Merox process, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 242, p. 1-17, 2005.
- [161] – Nemykin, V. N., Polshyna, A. E., Borisenkova, S. A., Strelko, A. E., Preparation, characterization and catalytic activity of synthetic carbon-supported (phthalocyaninato) cobalt-

containing complexes in dodecan-1-thiol oxidation reaction, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 264, p. 103-109, 2007.

[162] – MEL'NIKOV, M. Y., WEINSTEIN, J. A., Structural reorganization in the excited state of transition metal complexes, **High Energy Chemistry**, v. 42, p. 287-289, 2008.

[163] – STEWART, J. J. P., optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements, **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, p. 1173-1213, 2007.

[164] - STEWART, J. J. P., MOPAC. Stewart Computational Chemistry, Version 9.041W, 2009

[165] – SAHAFTENAAR, G., NOORDIC, J. H., Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures, **Journal of Computational-Aided Molecular Design**, v.14, p.123-134, 2009.

[166] – SHRIVER, D.F., ATKINS, P., Química Inorgânica, 4ª edição, Editora Bookman, 2008.

[167] Banco de Dados do programa XRD-6000 equipamento de raio-x, - PCPDF

[168] – PETORAL, R., WERMELIN, K., DAHLSTED, E., Adsorption of n-butyl-substituted tetrathiavalene dodecanethiol on gold. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 388-393, 2005.

[169] – SHON, Y-S, CHOO, H., Organic reactions of monolayer-protected metal nanoparticles, **Comptes Rendus Chemie**, v.06, p. 1009-1018, 2003.



- [170] – KUMAR, N.K., VIJAYAMOHANA, K. P., Temperature induced phase transition of the ordered superlattice assembly Au nanoclusters, *Journal of Physical chemistry*, v. 109, p. 2552-2558, 2005.
- [171] – BAYINDIR, Z., DUCHESNE, P.N., COOK, S.C., MacDONALD, M.A., ZHANG, P., X ray spectroscopy studies on the surface structural characteristics and electronic properties of platinum nanoparticles, **Journal of Material Chemistry**, v. 131, p. 244716, 2009.
- [172] – DABLEMONT, C., LANG, P., MANGENEY, C., PIQUEMAL, J-Y., FTIR and XPS study of nanoparticles functionalization and interaction with alumina, **Langmuir**, v. 24, p. 5832-5441, 2008.
- [173] – CASTNER, D. G., HIDS, K., GRAINGER, D. W., X-ray absorption spectroscopy sulfur 2p study of organic thiol and disulfide binding interactions with gold surfaces, **Langmuir**, v. 12, p. 5083-5086, 1996.
- [174] – WETHEIN, G. K., DICENZO, S. B., YOUNGQUIST, S.E., Unit charge supported gold cluster in photoemission final state., **Physical Review Letters**, v. 51, p. 23102313, 1983.
- [175] – FU, X., WANG, Y., WU, N., GUI, L., TANG, Y., Surface modification of small platinum nanoclusters with alkylamine and alkylthiol: An XPS study on the influence of organic ligands on the Pt 4f binding energies of small platinum nanoclusters, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 243, p. 326-330, 2001.

[176] – PAL, A., SHAH, S., DEVI, S., Preparation of silver, gold and silver-gold bimetallic nanoparticles in w/o microemulsion containing tritonX-100, **Colloids and Interface Science A**, v. 302, p. 483-487, 2007.

[177] – HARADA, Y., ASAKAWA, T., Dynamics and dynamic light-scattering properties of Brownian particles under laser radiation pressure, **Pure and applied Optics**, v. 7, p. 1001-1002, 2008.

[178] – Bar-Ziv, r., Meller, A., Tlusty, T., Moses, E., Stavans, J., Safran, S. A., Localized Dynamic Light Scattering: Probing Single Particle Dynamics at the Nanoscale, **Physical Reiews Letters**, v. 78, p. 154-157, 1997.

[179] – [www.microtrac.com/dynamicscattering.cfm](http://www.microtrac.com/dynamicscattering.cfm), último acesso em 10/11/2008.

[180] – ALEXEEV, O. S., SIANI, A., LAFAYETE, G., WILLIANS. C. T., EXAFS Characterization of Dendrimer-Pt Nanocomposites Used for the Preparation of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, **Journal of Physcal chemistry**, v. 110, p. 24903-24914, 2006.

[181] – Visscher F. W., van Veen J.A.R., On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt, **Surface Science**, v. 335, p. 353-360, 1005.

[182] – HUI, C. L., Li, X., G., HSING, I-M., Well-dispersed surfactant-stabilized Pt/C nanocatalysts for fuel cell application: Dispersion control and surfactant removal. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 711-719, 2005.

[183] – GUHA, A.; Lu, W.; ZAWODZINSKI, A.; SCHIRALDI, D. A., Surface-modified carbons as platinum catalyst support. **Carbon**, v. 45, p. 1506-1517, 2007.

- [184] – SHAJIMON, M., M., RAMAPRABHU, S., Platinum/multiwalled carbon nanotubes-platinum/carbon composites as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton Exchange membrane fuel cell. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 253105-1 – 253105-3.
- [185] – OH, J-G., LU, C-H., KIM, H., Surface modified Pt/C as a methanol tolerant oxygen reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 2629-2632, 2007.
- [186] – CHEN, L., LU, G., Hydrothermal synthesis of size-dependent Pt in Pt/MWCNTs nano composites for methanol electro oxidation, v. 53, p. 4316-4326, 2008.
- [187] – HUANG, J., LIU, Z., HE, C., GAN, L. M., Synthesis pf PtRu nanoparticles from the hydrosilylation reaction and application as catalyst for direct methanol fuel cell, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 16644-16649, 2005.
- [188] – Li, W., Liang, C., Zhou, W., Qiu, J., Sun, G., Xin, Q., Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 6292-6299, 2003.
- [189] – BERTHOLDO, R., Síntese de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de polímeros precursores impregnados em vidros porosos. Dissertação de mestrado. GQM-UFPR, 2001.
- [190] – Wang, H., Yao, J., Use of Poly(furfuryl alcohol) in the fabrication of nanostructures carbons and nanocomposites, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 6393-6404, 2006.

## Apêndice

Trabalhos resultantes desta tese:

- **Artigo publicado:**

Castro, E. G. ; Salvatierra, R. V. ; Schreiner, W. H. ; Oliveira, M. M. ; Zarbin, A. J. Z., Dodecanethiol-Stabilized Platinum Nanoparticles Obtained by a Two-Phase Method: Synthesis, Characterization, Mechanism of Formation, and Electrocatalytic Properties. Chemistry of Materials, v. 22, p. 360-370, 2010.

- **Trabalhos em eventos:**

1 - Castro, E. G.; Morais, R. A. ; Santos, K. ; Oliveira, M. M. ; Schreiner, W. H. ; Zarbin, A. J. Z. . The effect of different chemical treatment on the structure and dispersion of multi-walled carbon nanotubes. In: 11th International Conference on Advanced Materials - ICAM, 2009, Rio de Janeiro. Anais - 11th International Conference on Advanced Materials, 2009.

2 - Castro, E. G.; Salvatierra, R. V.; Oliveira, M. M.; Schreiner, W. H.; Zarbin, A. J. Z.. Platinum nanoparticles obtained by two-phase method: synthesis, characterization and electro-catalytic properties. In: 11th International Conference on Advanced Materials - ICAM, 2009, Rio de Janeiro. Anais - 11th International Conference on Advanced Materials, 2009.

3 - Castro, E. G.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. Z.. Nanocompósitos do tipo Pt/C obtidos através da pirólise de dispersões de nanopartículas de platina em poli álcool furfúrico. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

4 - Oliveira, M. M.; Castro, E. G.; Zarbin, A. J. Z.. Nanocomposites formed between carbon nanotubes and metal nanoparticles. In: 9th International Conference on Nanostructured Materials, 2008, Rio de Janeiro. 9th International Conference on Nanostructured Materials, 2008.

- 5 - Castro, E. G.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. Z.. Carbon nanotubes/platinum nanoparticles nanocompósitos obtained by spray pyrolysis. In: International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2008, Porto de Galinhas. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2008.
- 6 - Castro, E. G.; Nossol, E.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. Z.. Electro-oxidação of methanol on carbon nanotubes/platinum nanoparticles nanocomposites obtained by spray pyrolysis. In: Nineth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2008, Montpellier. book of abstract of Nineth International conference on the Science and Application of Nanotubes, 2008.
- 7 - Castro, E. G.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. Z.. Synthesis, characterization and properties of nanocomposites obtained between different structures of carbon and platinum nanoparticles. In: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu. livro de resumos: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008.
- 8 - Castro, E. G.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. Z.. Estudo da influência do tempo de redução na distribuição de tamanho de nanopartículas de platina passivadas por dodecanotiol. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.
- 9 - Castro, E. G.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. Z.. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Platina Estabilizadas por Alcanotiol em um sistema Bifásico. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.